

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月18日  
Date of Application:

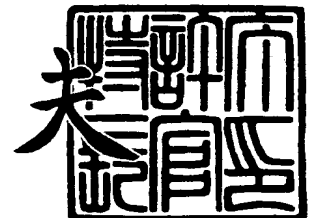
出願番号 特願2003-115102  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-115102]

出願人 株式会社半導体エネルギー研究所  
Applicant(s):

2004年 2月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3006121

【書類名】 特許願

【整理番号】 P007097

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 下垣 智子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 徳田 篤史

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 山崎 寛子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 野村 亮二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

【氏名】 瀬尾 哲史

【特許出願人】

【識別番号】 000153878

【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

【代表者】 山崎 舜平

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002543

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

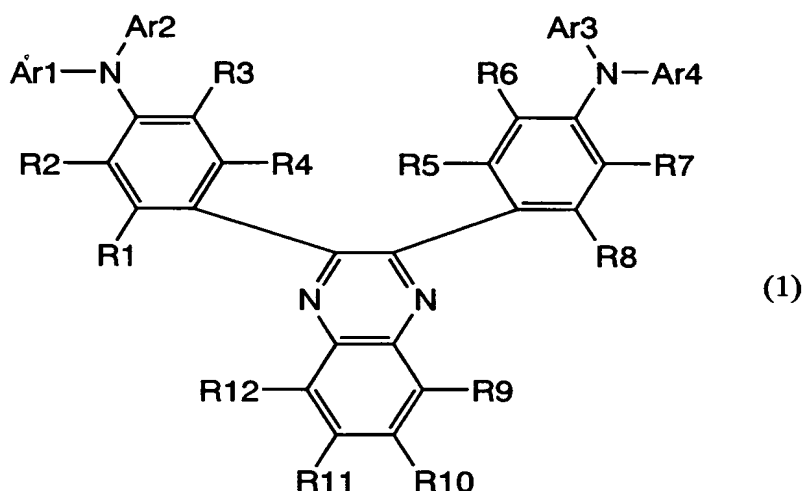
【発明の名称】 キノキサリン誘導体及びそれを用いた有機半導体素子、電界発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1) で表されるキノキサリン誘導体。

【化 1】



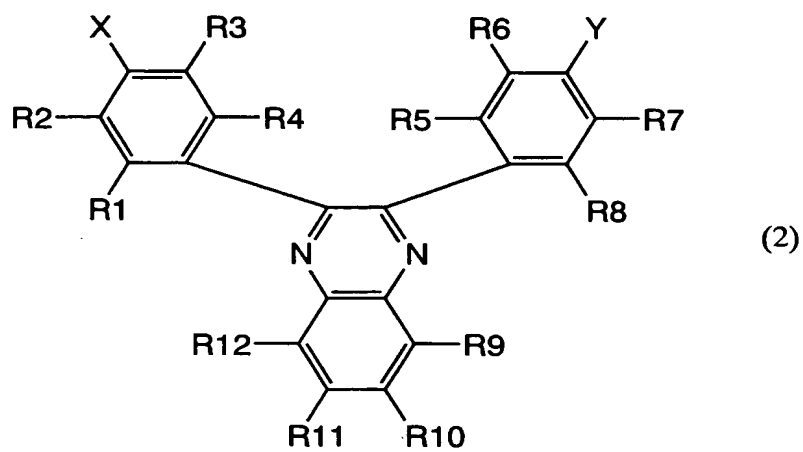
(式中、R 1～R 12 はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R 9とR 10、R 10とR 11、R 11とR 12はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、Ar 1～Ar 4はそれぞれ同一でも異なってもよく、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、Ar 1とAr 2、Ar 3とAr 4はそれぞれ互いに直接結合していてもよく、或いは、酸素 (O) または硫黄 (S) またはカルボニル基のいずれかを介して結合していてもよい。

)

## 【請求項 2】

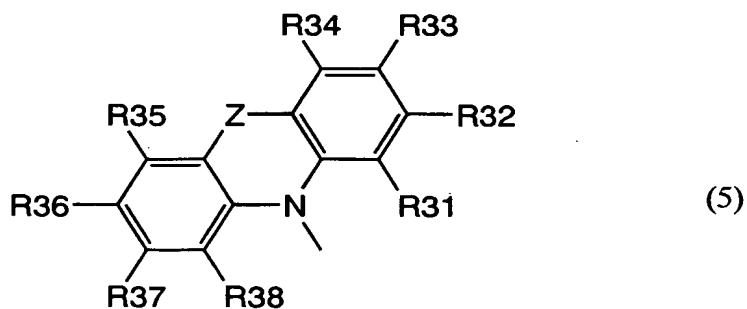
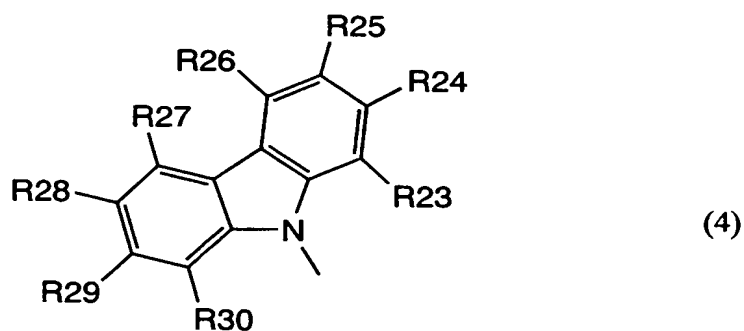
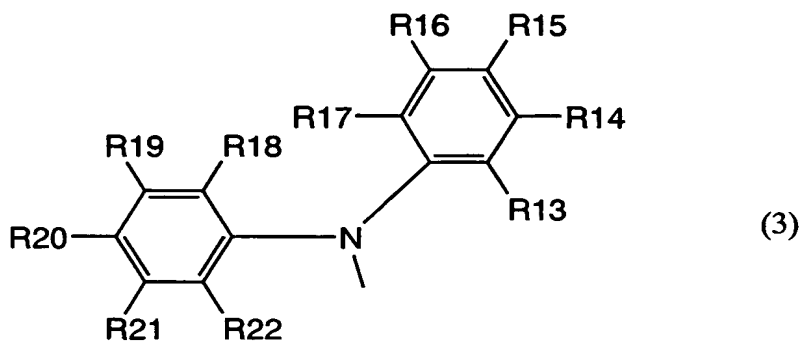
一般式 (2) で表されるキノキサリン誘導体。

## 【化 2】



(式中、X、Yは、それぞれ

【化3】



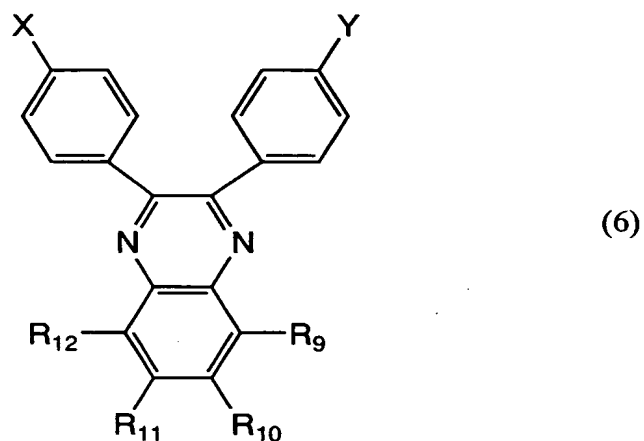
のいずれかで表される。式中、R1～R38はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有し

てもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R9とR10、R10とR11、R11とR12はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、Zは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。)

【請求項3】

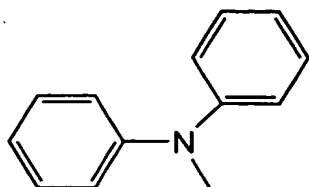
一般式(6)で表されるキノキサリン誘導体。

【化4】

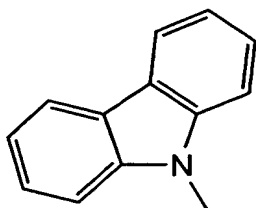


(式中、X、Yは、それぞれ

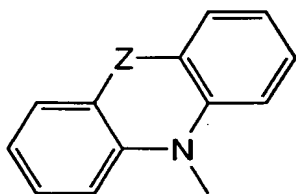
## 【化5】



(7)



(8)



(9)

のいずれかで表される。式中、R<sub>9</sub>～R<sub>12</sub>はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R<sub>9</sub>とR<sub>10</sub>、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、Zは、酸素（O）または硫黄（S）またはカルボニル基を表す。）

## 【請求項4】

請求項1に記載のキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

## 【請求項5】

請求項2に記載のキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

## 【請求項6】



請求項 3 に記載のキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子。

【請求項 7】

一対の電極間に、請求項 1 に記載のキノキサリン誘導体からなる層を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項 8】

一対の電極間に、請求項 1 に記載のキノキサリン誘導体を含有している層を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のキノキサリン誘導体を、発光体として用いていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項 10】

一対の電極間に、請求項 2 に記載のキノキサリン誘導体からなる層を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項 11】

一対の電極間に、請求項 2 に記載のキノキサリン誘導体を含有している層を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項 12】

請求項 2 に記載のキノキサリン誘導体を、発光体として用いていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項 13】

一対の電極間に、請求項 3 に記載のキノキサリン誘導体からなる層を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項 14】

一対の電極間に、請求項 3 に記載のキノキサリン誘導体を含有している層を有することを特徴とする電界発光素子。

【請求項 15】

請求項 3 に記載のキノキサリン誘導体を、発光体として用いていることを特徴とする電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、有機化合物材料であるキノキサリン誘導体、および前記キノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子に関する。また、前記キノキサリン誘導体を用いた電界発光素子に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

有機化合物は無機化合物に比べて、材料系が多様であり、適した分子設計により様々な機能を有する材料を合成できる可能性がある。また、膜等の形成物が柔軟性に富み、さらには高分子化させることにより加工性にも優れるという特長もある。これらの利点から、近年、機能性有機材料を用いたフォトンクスやエレクトロニクスに注目が集まっている。

**【0003】**

例えば、有機化合物材料を機能性有機材料として用いたエレクトロニクスデバイスの例として、太陽電池や電界発光素子、有機トランジスタが挙げられる。これらは有機化合物材料の電気物性（キャリア輸送性）および光物性（光吸収あるいは発光）を活かしたデバイスであり、中でも特に、電界発光素子はめざましい発展を見せている。

**【0004】**

電界発光素子の最も基本的なデバイス構造としては、ホール輸送性の有機化合物からなるホール輸送層と、電子輸送性の有機化合物からなる電子輸送性発光層を積層させた合計約100nm程度の薄膜を、電極で挟んだ構造が知られている（例えば、非特許文献1参照）。この素子に電圧を印加すると、発光性を併せ持つ電子輸送性の有機化合物からの発光を得ることができる。なお、このような構造は一般に、シングルヘテロ（SH）構造と呼ばれている。

**【0005】****【非特許文献1】**

C. W. タン、外1名、アプライド フィジクス レターズ、Vol. 51, No. 12, 913-915 (1987)

## 【0006】

また、非特許文献1における電界発光素子は、いわばホールの輸送はホール輸送層が行い、電子の輸送および発光は電子輸送層が行うという、機能分離が行われていると言える。

## 【0007】

その後、積層した層の界面において生じる相互作用（例えば、エキサイプレックスの形成等）に起因した発光スペクトル変化や発光効率低下の一層の改善を目指して、この機能分離の概念はさらに、ホール輸送層と電子輸送層の間に発光層を挟むというダブルヘテロ（DH）構造の構想へと発展した（例えば、非特許文献2参照。）。

## 【0008】

## 【非特許文献2】

チハヤ アダチ、外3名、ジャパニーズ ジャーナル オブ アプライド フィジクス、Vol. 27、No. 2、L269-L271（1988）

## 【0009】

非特許文献2に記載されているような電界発光素子において、界面で生じる相互作用をさらに抑制するには、電子輸送性およびホール輸送性の両者を有するバイポーラ性の材料を用いて発光層を形成することが好ましい。

## 【0010】

しかしながら、有機化合物材料の多くはホール輸送性または電子輸送性に偏ったモノポーラ性の材料である。例えば下記特許文献1に示されている材料も電子注入層として応用されているのみである。

## 【特許文献1】

特開 2003-40873 号公報

## 【0011】

従って、バイポーラ性を有する有機化合物材料を新たに開発することが求められる。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明では、バイポーラ性を有し、また発光性も有する有機化合物材料を提供することを課題とする。また、前記有機化合物材料を用いた有機半導体素子、特に前記有機化合物材料を用いることにより絶縁破壊などの素子不良が低減し、または発光性が向上する電界発光素子を提供することを課題とする。

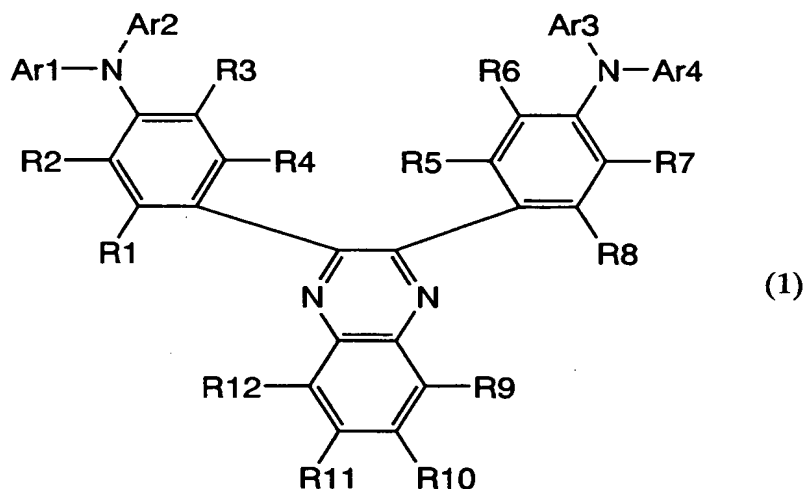
### 【0013】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式（1）で表されるキノキサリン誘導体を提供するものである。

### 【0014】

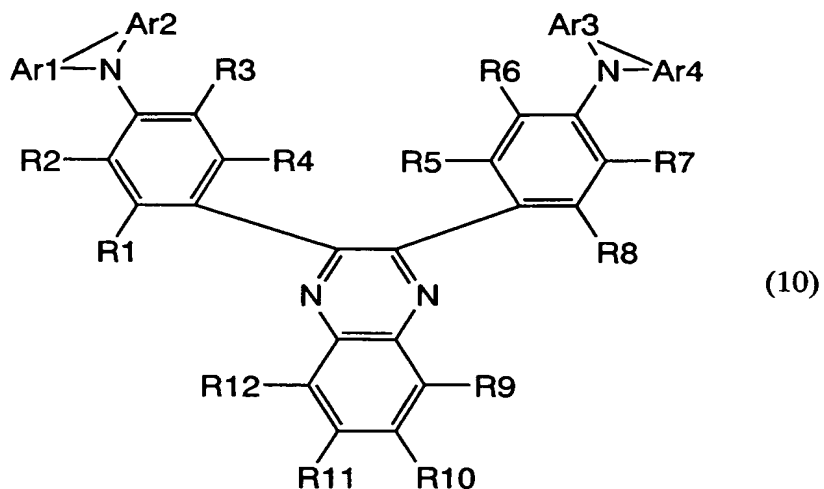
#### 【化6】



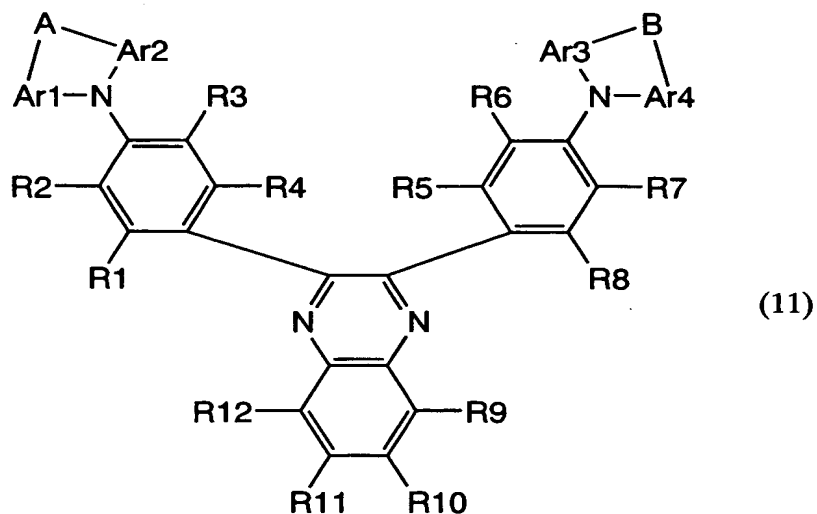
（式中、R1～R12はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R9とR10、R10とR11、R11とR12はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、Ar1～Ar4はそれぞれ同一でも異なってもよく、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、下記一般式（10

）に示すように、Ar1とAr2、Ar3とAr4はそれぞれ互いに直接結合していてもよく、或いは、下記一般式(11)に示すように、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基のいずれかを介して結合していてもよい。

## 【化7】



## 【化8】

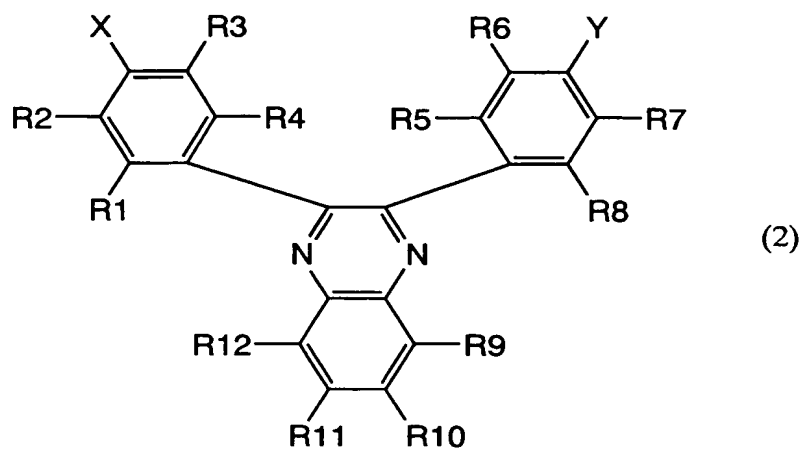


(式中、A、Bは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。)

## 【0015】

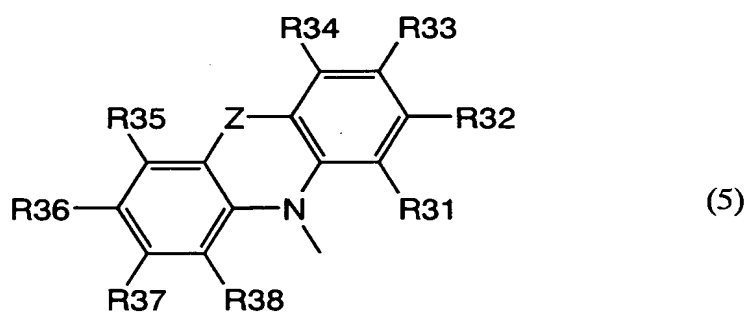
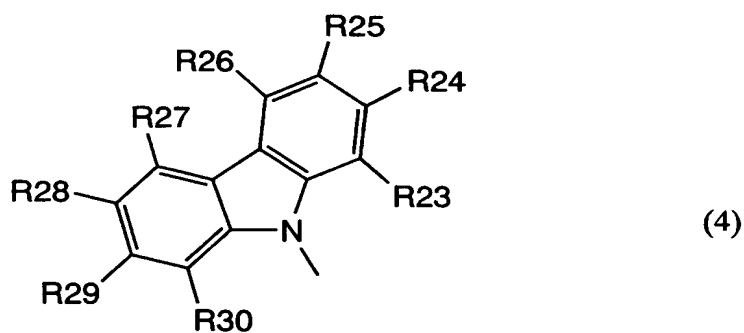
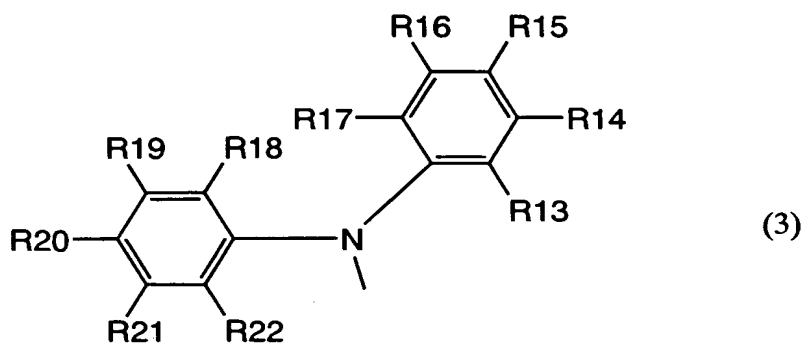
本発明は、一般式(2)で表されるキノキサリン誘導体を提供するものである

【化 9】



(式中、X、Yは、それぞれ

【化10】



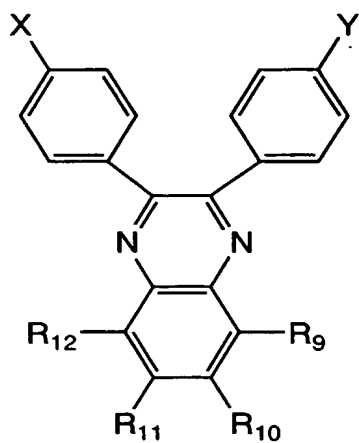
のいずれかで表される。式中、R1～R38はそれぞれ同一でも異なっているもよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有し

てもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R<sub>9</sub>とR<sub>10</sub>、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、Zは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。)

【0016】

本発明は、一般式(6)で表されるキノキサリン誘導体を提供するものである。

【化11】

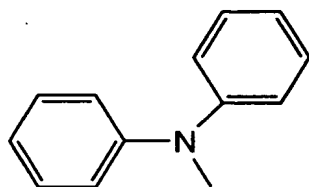


(6)

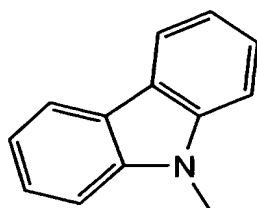
(式中、X、Yは、それぞれ



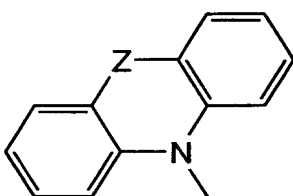
## 【化12】



(7)



(8)



(9)

のいずれかで表される。式中、R<sub>9</sub>～R<sub>12</sub>はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、またはハロゲン原子、または低級アルキル基、またはアルコキシ基、またはアシル基、またはニトロ基、またはシアノ基、またはアミノ基、またはジアルキルアミノ基、またはジアリールアミノ基、または置換基を有してもよいビニル基、または置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基、のいずれかを表す。また、R<sub>9</sub>とR<sub>10</sub>、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>、R<sub>11</sub>とR<sub>12</sub>はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、Zは、酸素(O)または硫黄(S)またはカルボニル基を表す。)

## 【0017】

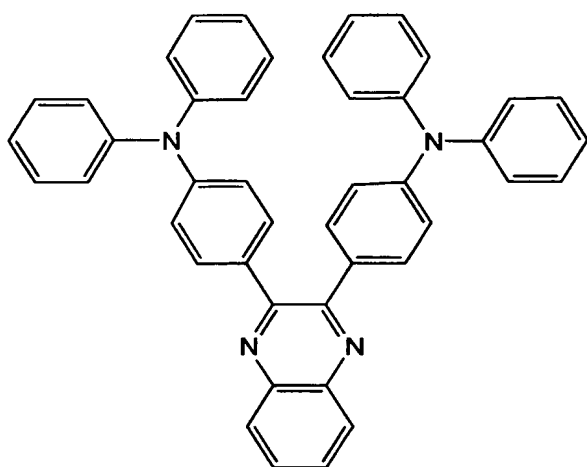
なお、上述した一般式(1)、(2)、(6)において、低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基などがあり、炭素数が1～6のものが好ましい。また、トリフルオロメチル基のようなハロゲン化アルキル

基や、シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基であってもよい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘキソキシ基などがあり、炭素数が1～6のものが好ましい。アシル基としては、アセチル基などが可能である。ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などがあり、アルキル鎖の炭素数が1～4のものが好ましい。ジアリールアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、ビス( $\alpha$ -ナフチル)アミノ基などがあり、ビス(*m*-トリル)アミノ基のような置換アリールアミノ基であってもよい。ビニル基としては、ジフェニルビニル基のような置換基を有するビニル基であってもよい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの無置換アリール基の他、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フルオロフェニル基などの置換アリール基であってもよい。複素環残基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基などがあり、これらはメチル基などの置換基をさらに有していてもよい。

#### 【0018】

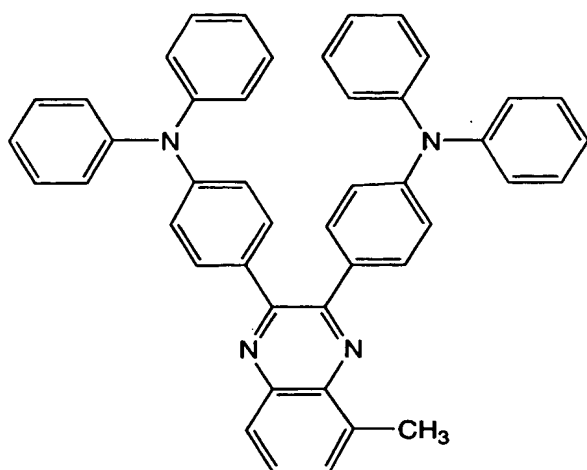
以下に、本発明のキノキサリン誘導体の具体的な構造式を列挙する。ただし、本発明は、必ずしもこれらに限定されるものではない。

#### 【化13】



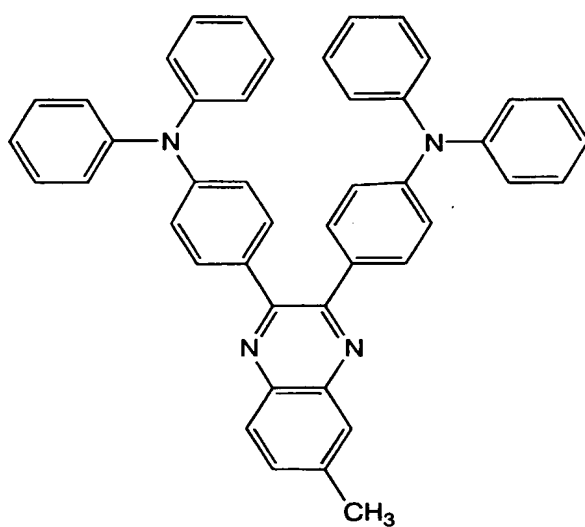
(10)

【化 1 4】



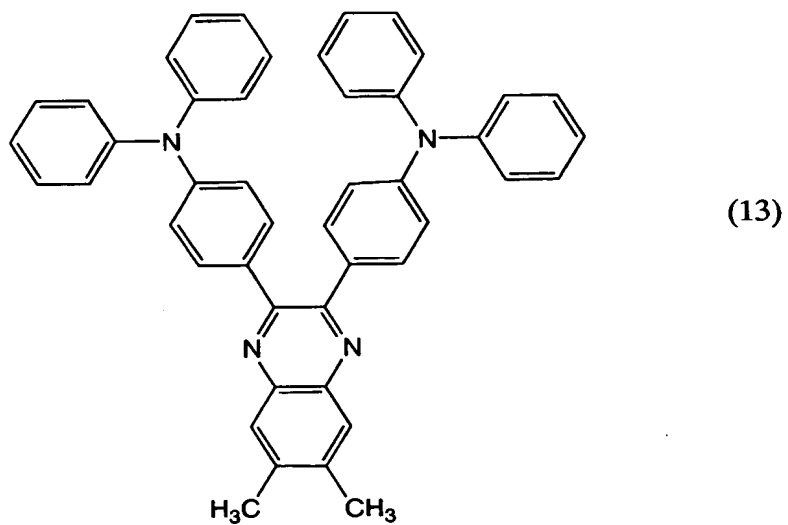
(11)

【化 1 5】

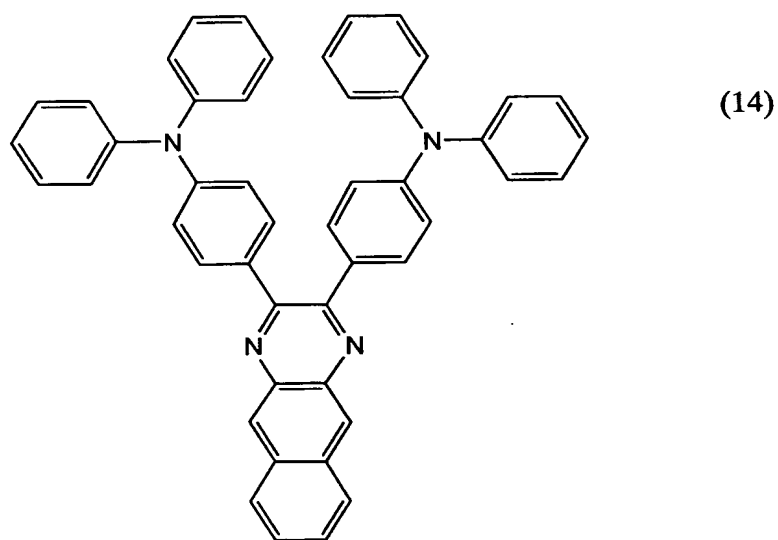


(12)

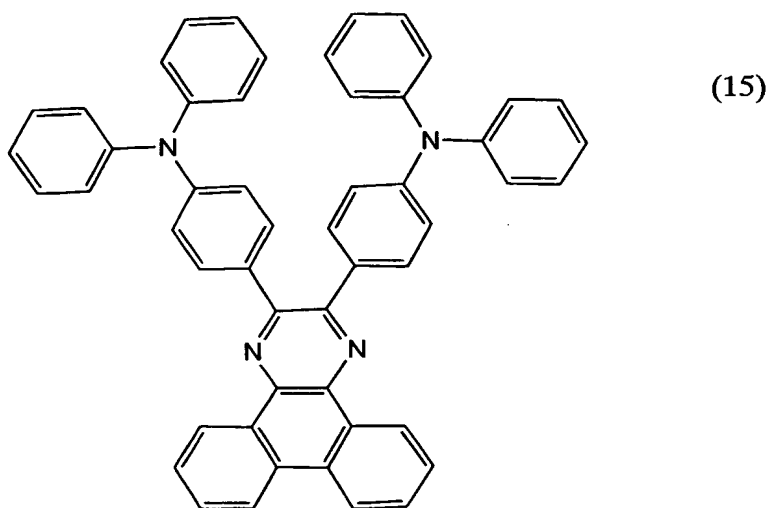
【化 16】



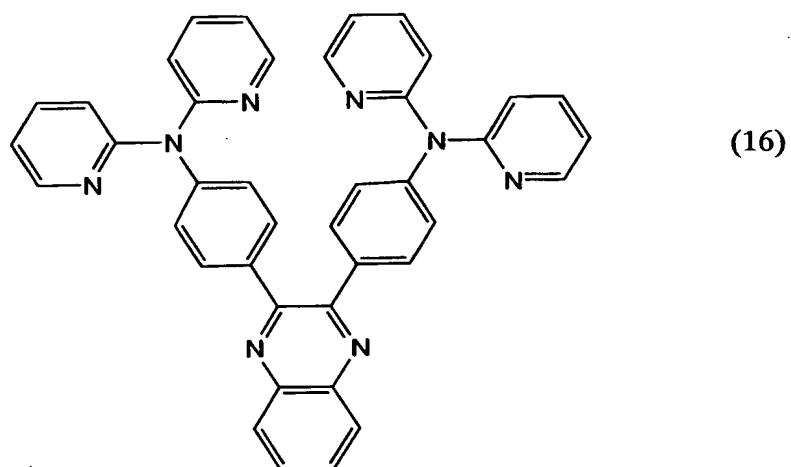
【化 17】



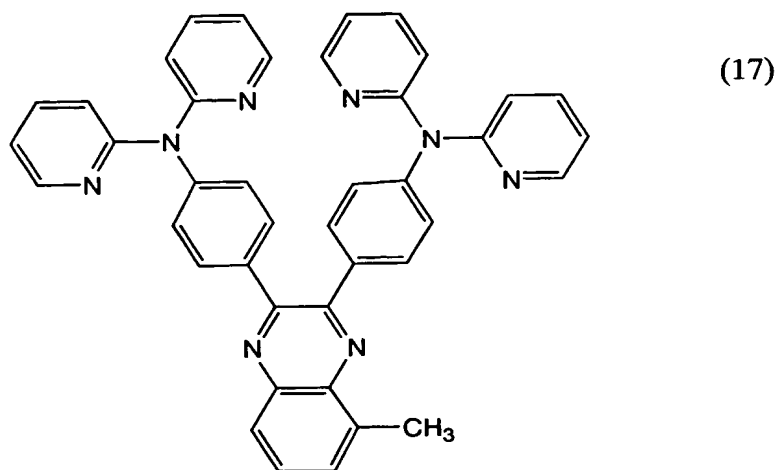
【化 18】



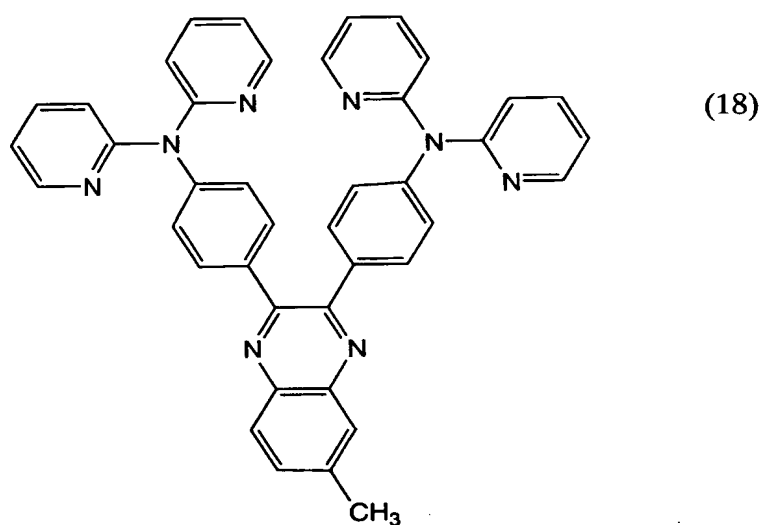
【化 19】



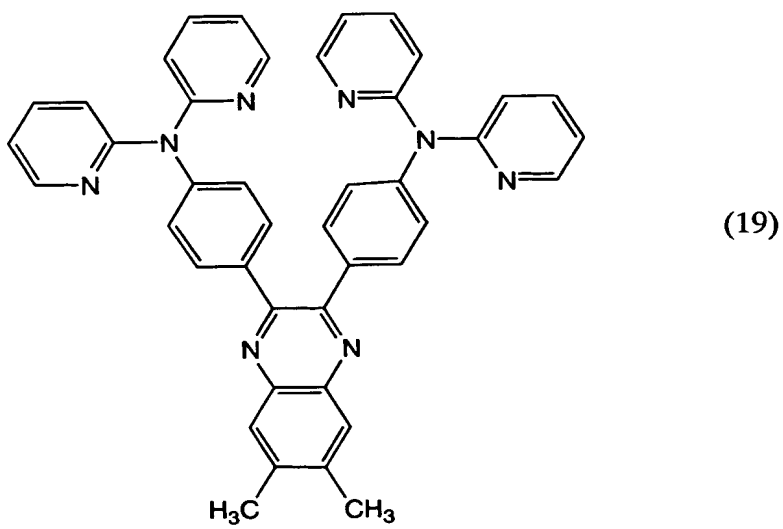
【化 20】



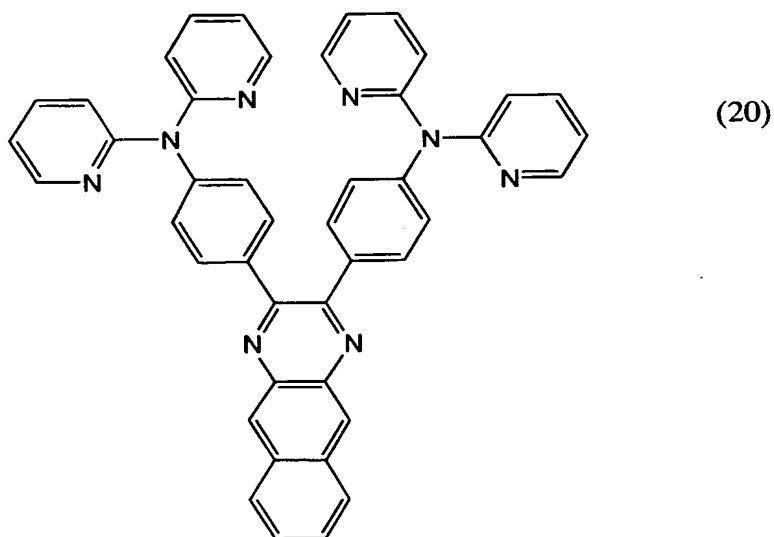
【化 21】



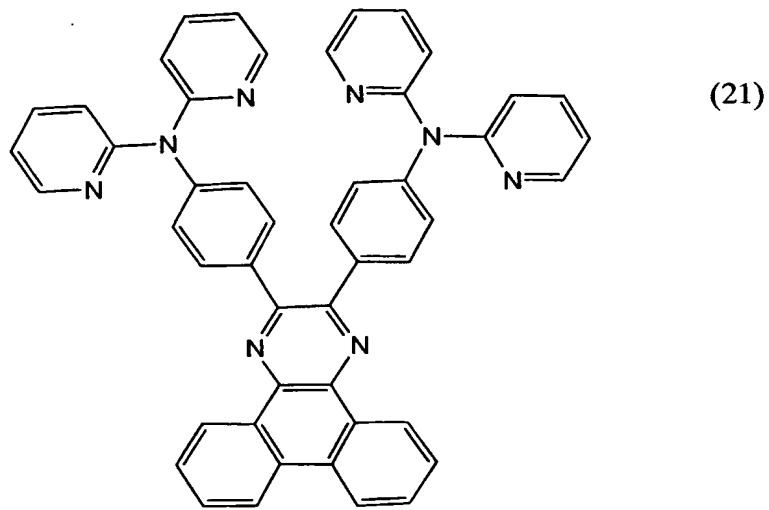
【化 2 2】



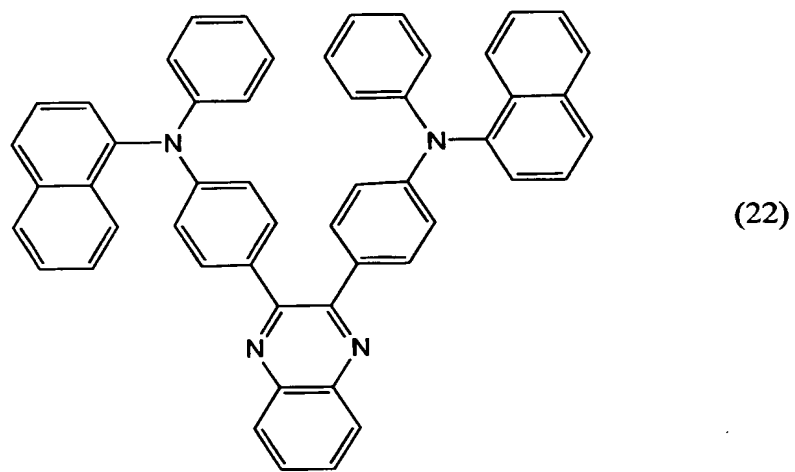
【化 2 3】



【化 2 4】

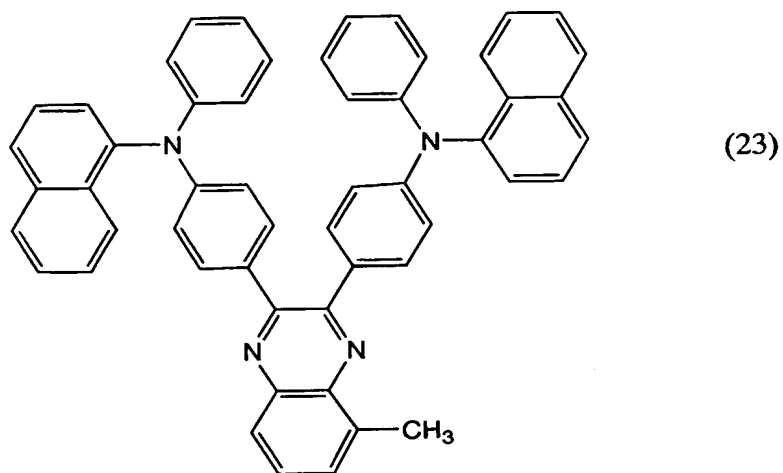


【化 2 5】

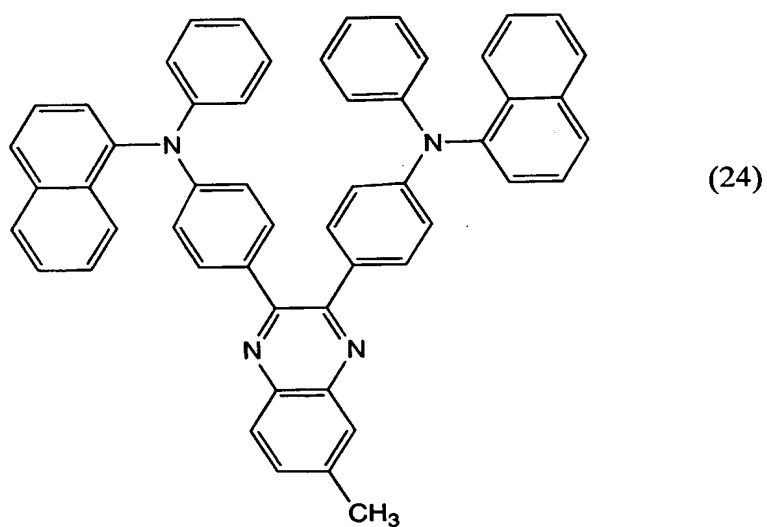




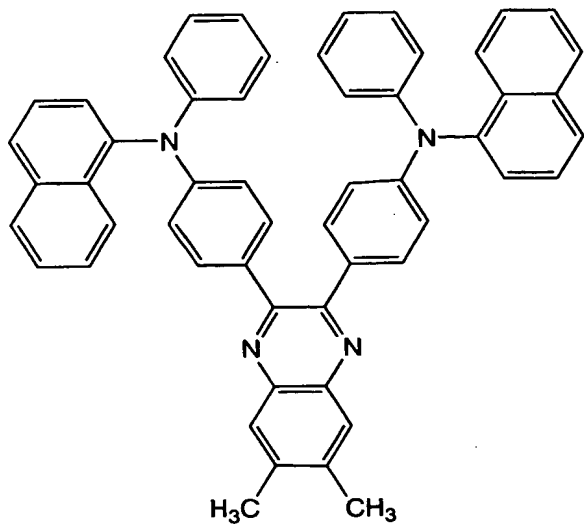
【化 26】



【化 27】

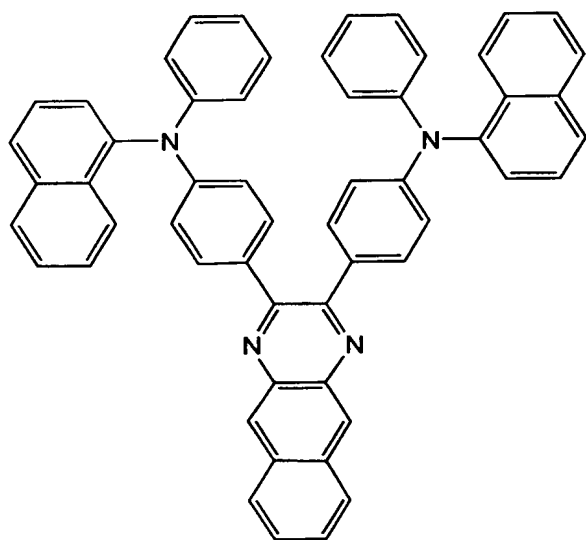


【化 28】



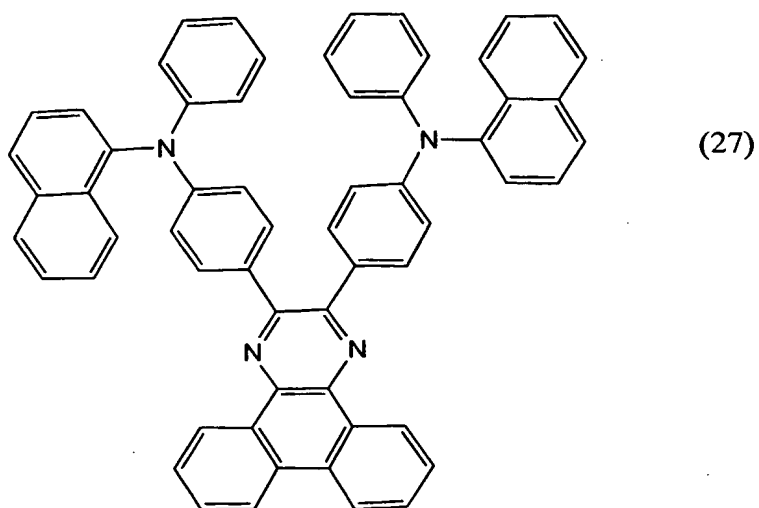
(25)

【化 29】

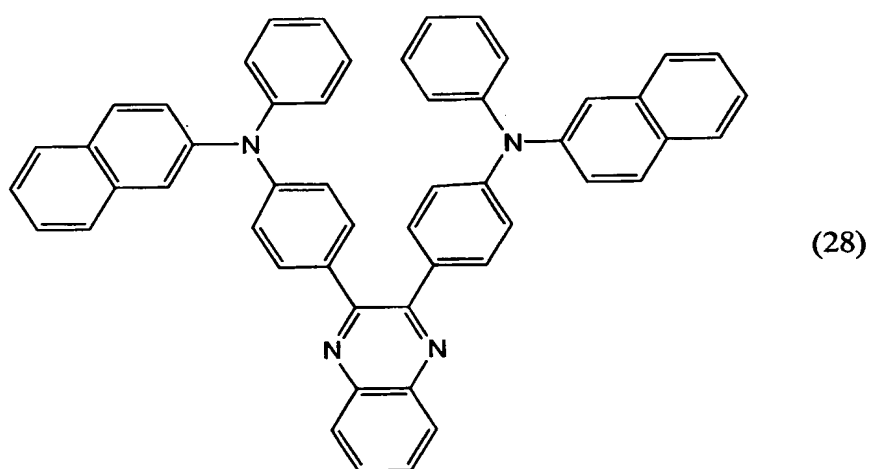


(26)

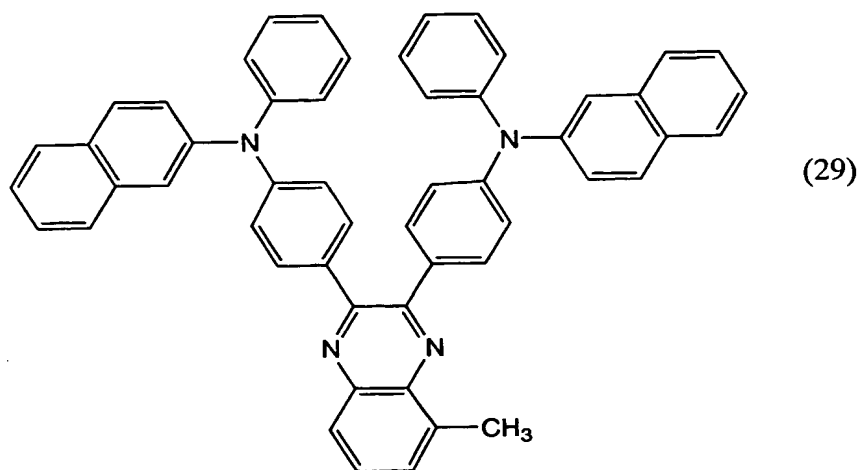
【化 30】



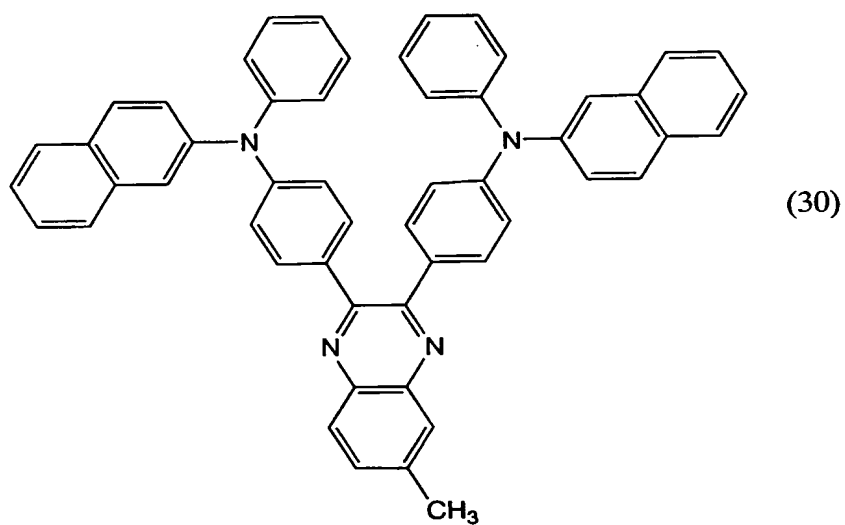
【化 31】



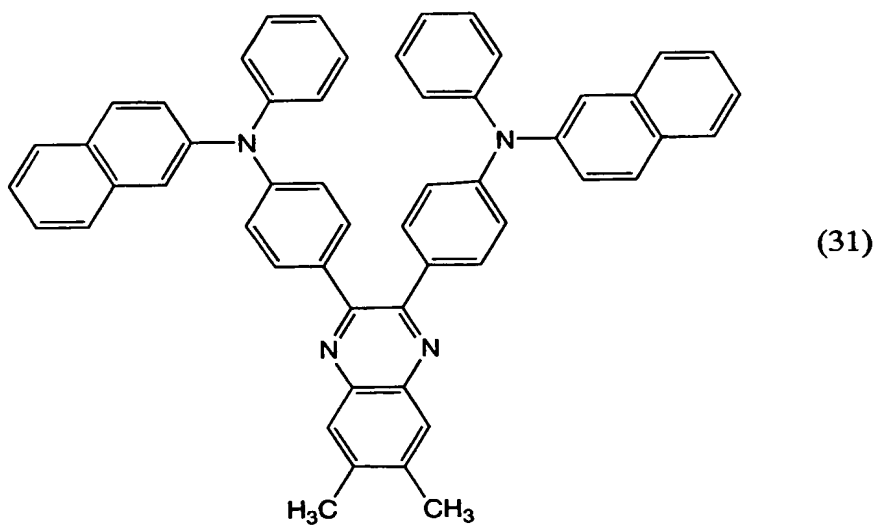
【化 3 2】



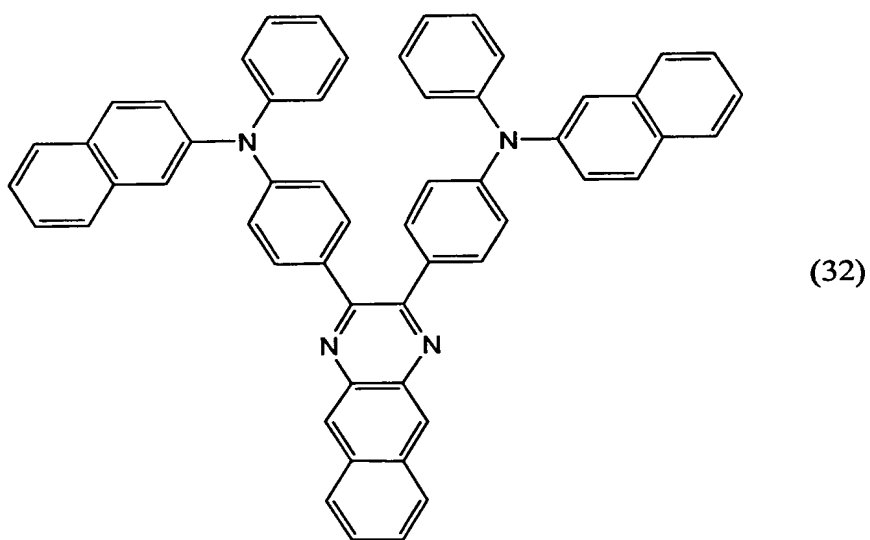
【化 3 3】



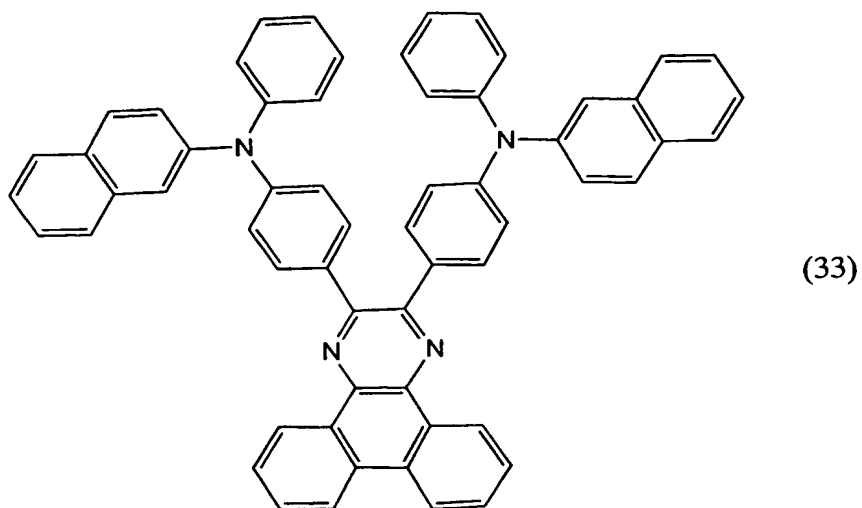
【化 3 4】



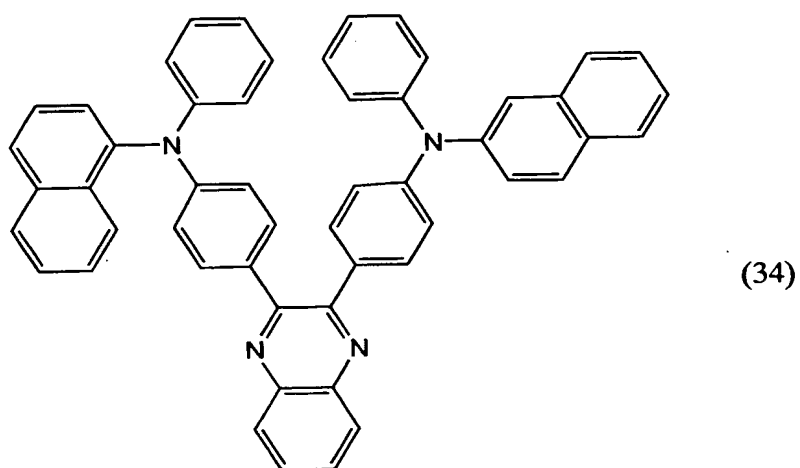
【化 3 5】



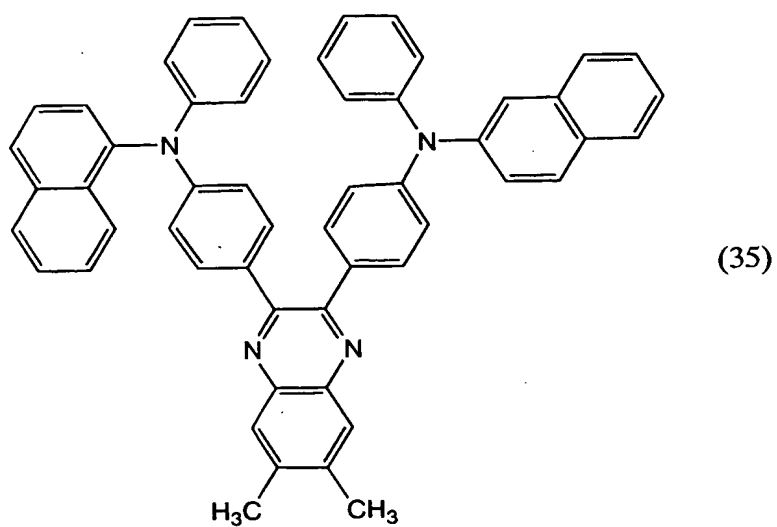
【化 3 6】



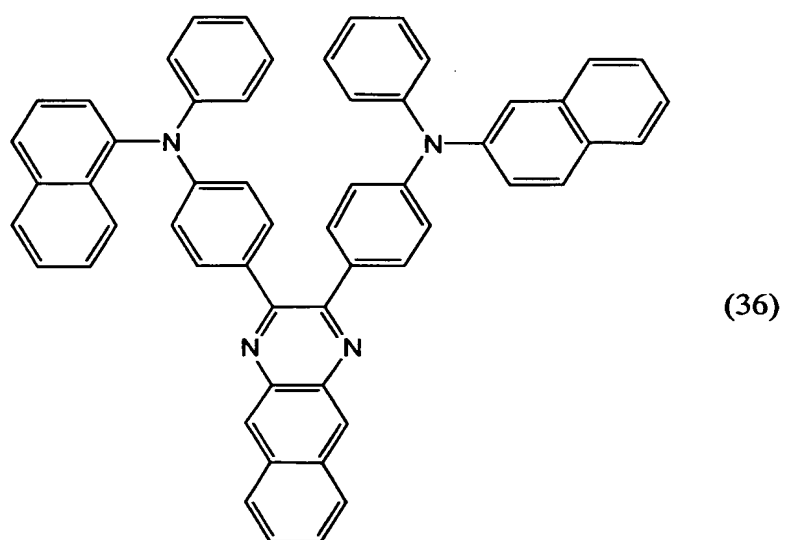
【化 3 7】



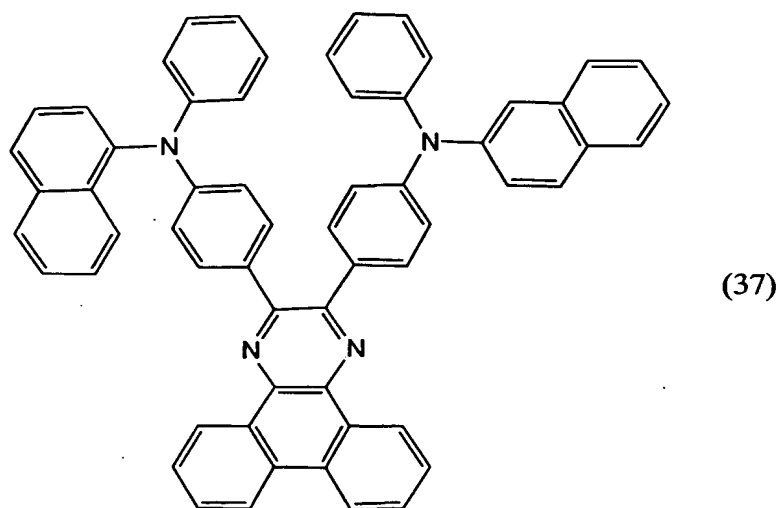
【化 38】



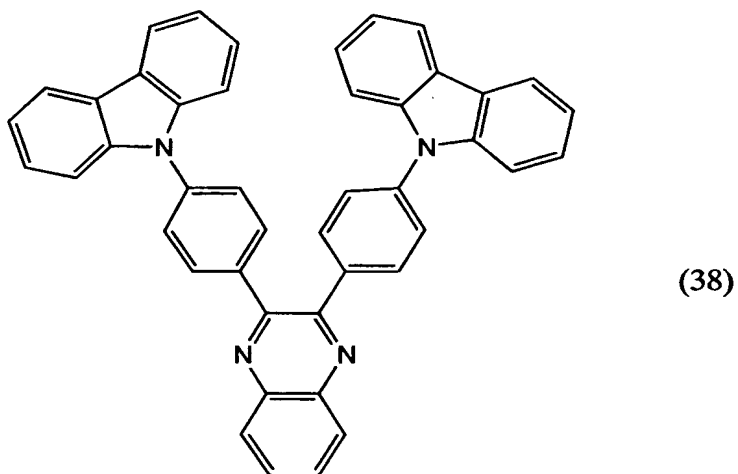
【化 39】



【化 4 0】

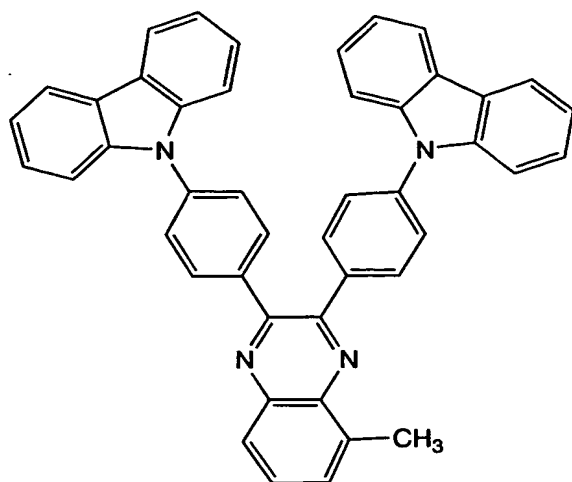


【化 4 1】



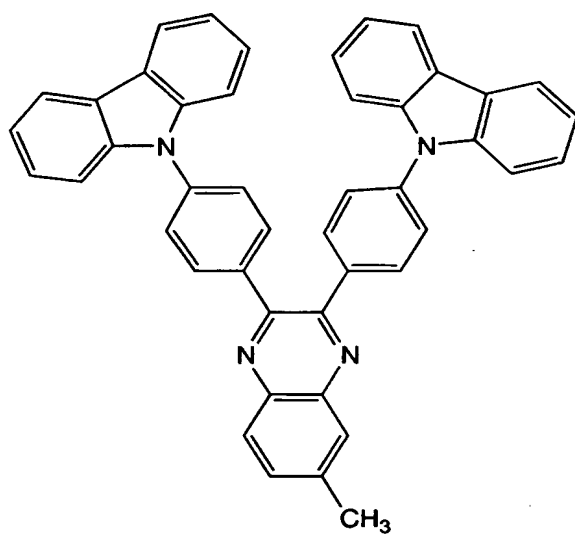


【化 4 2】



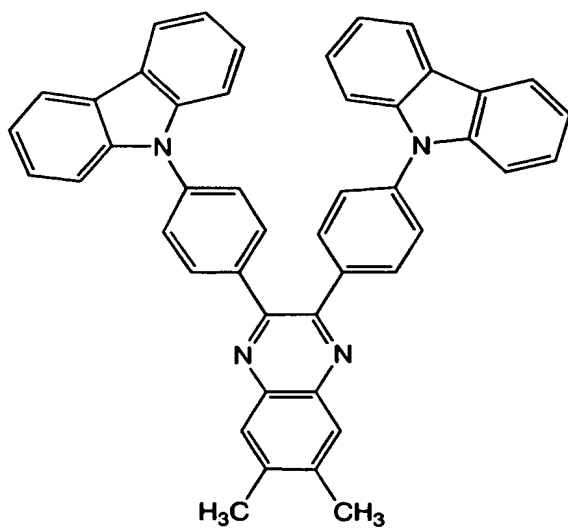
(39)

【化 4 3】



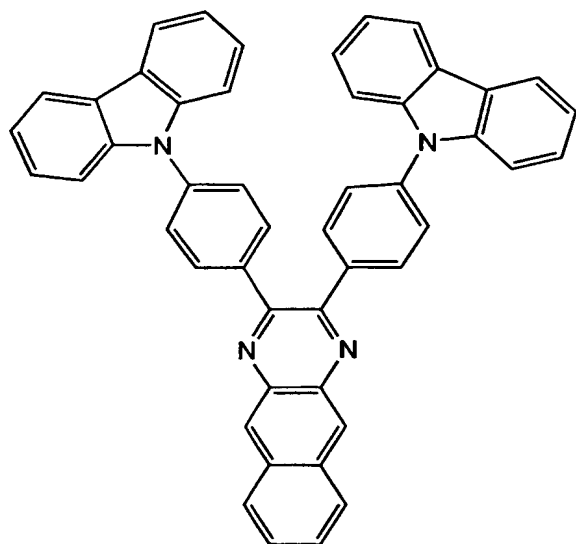
(40)

【化 4 4】



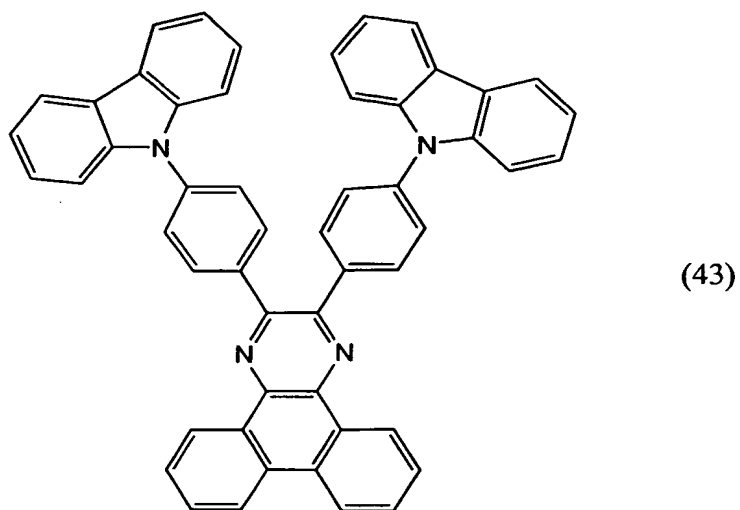
(41)

【化 4 5】

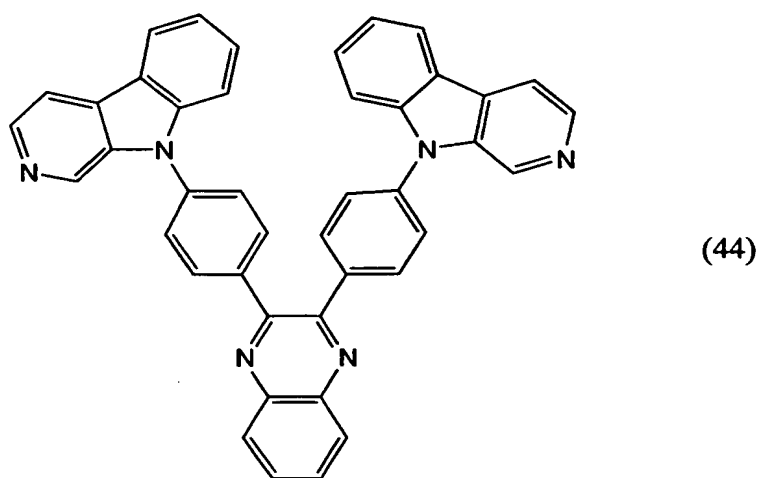


(42)

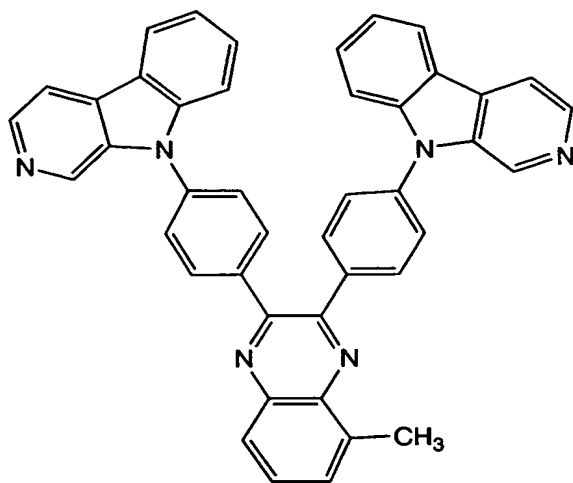
【化 4 6】



【化 4 7】

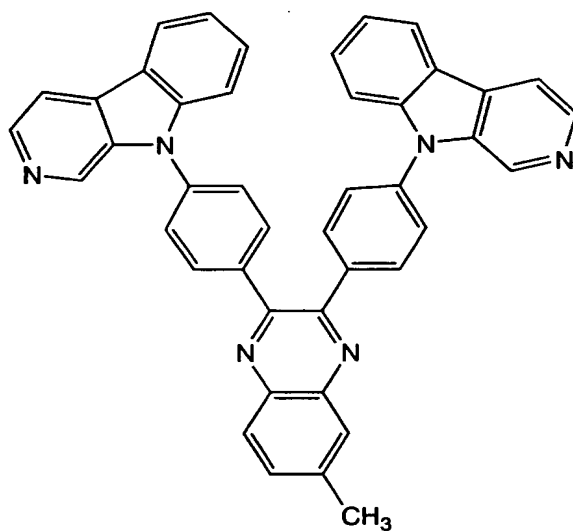


【化 4 8】



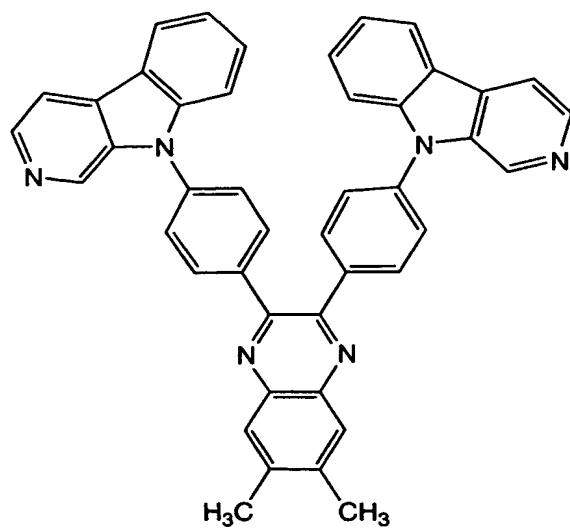
(45)

【化 4 9】



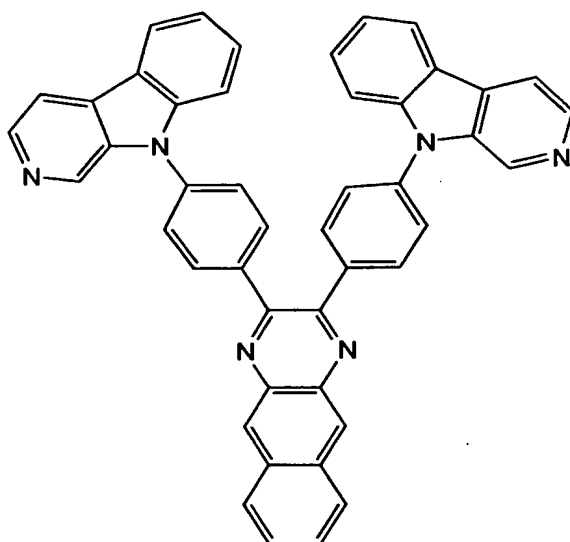
(46)

【化 50】



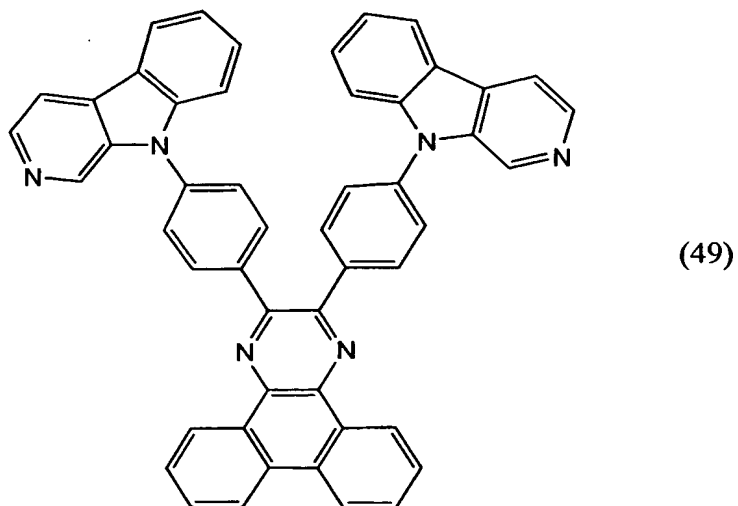
(47)

【化 51】

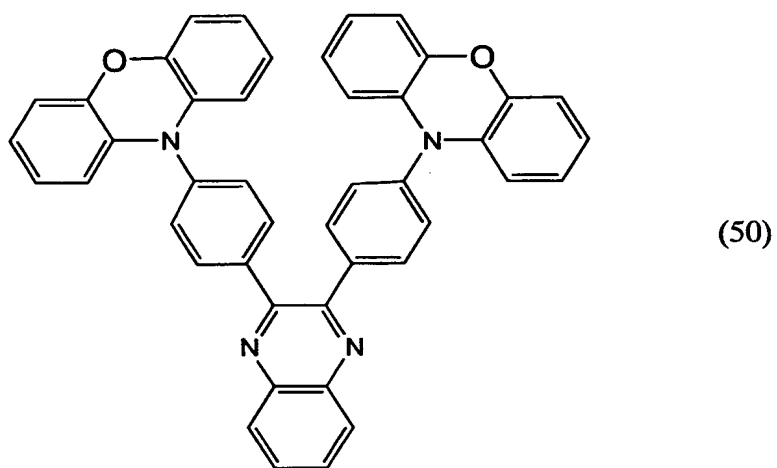


(48)

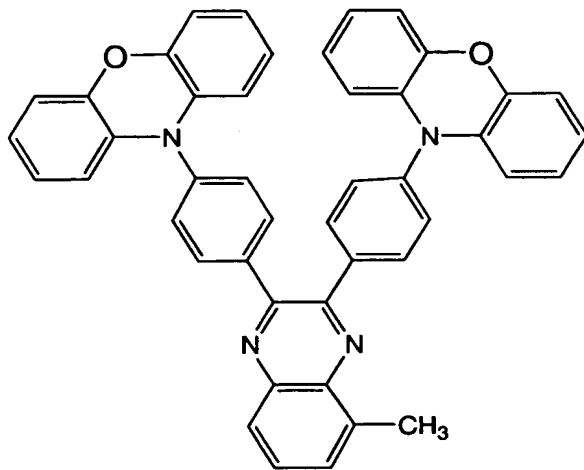
【化 5 2】



【化 5 3】

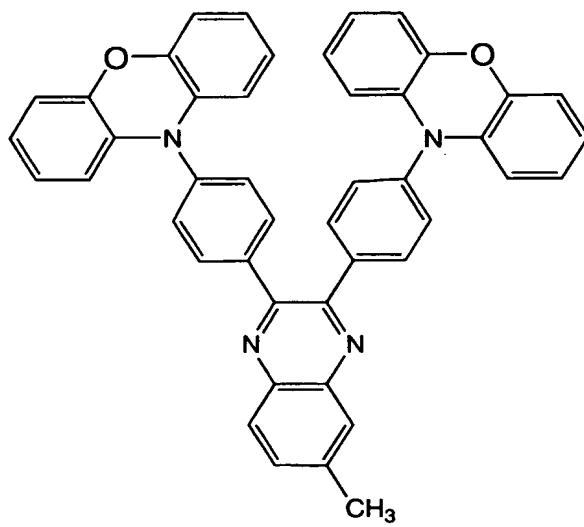


【化 5 4】



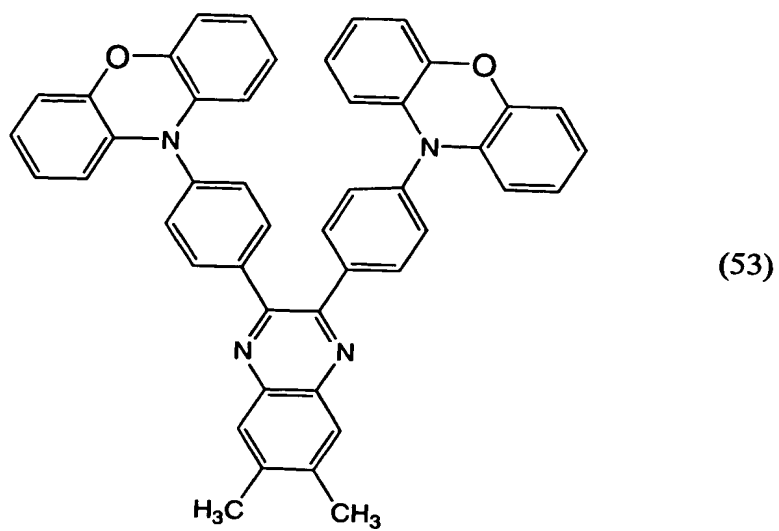
(51)

【化 5 5】

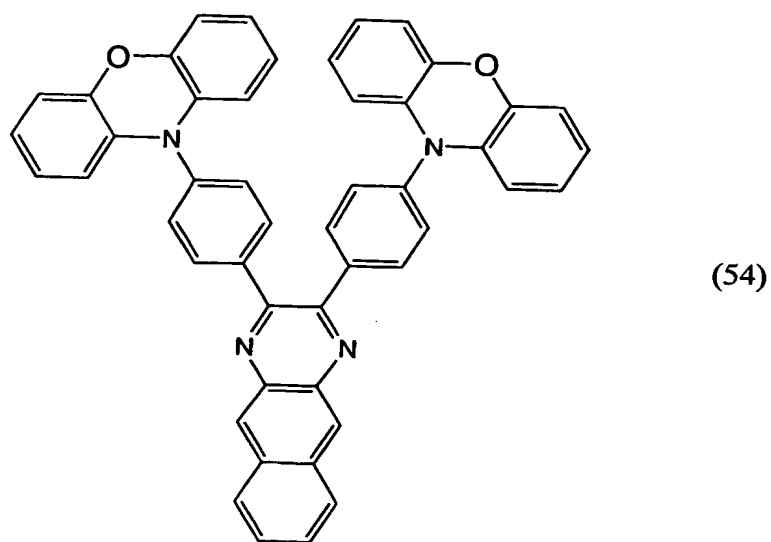


(52)

【化 56】

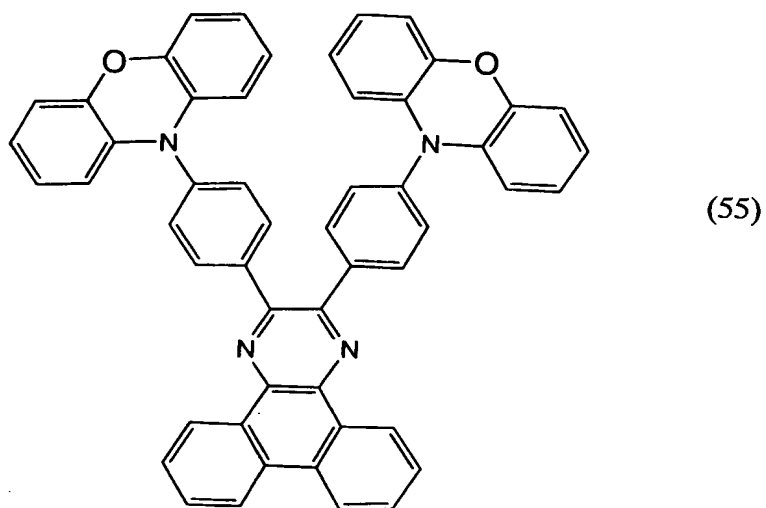


【化 57】

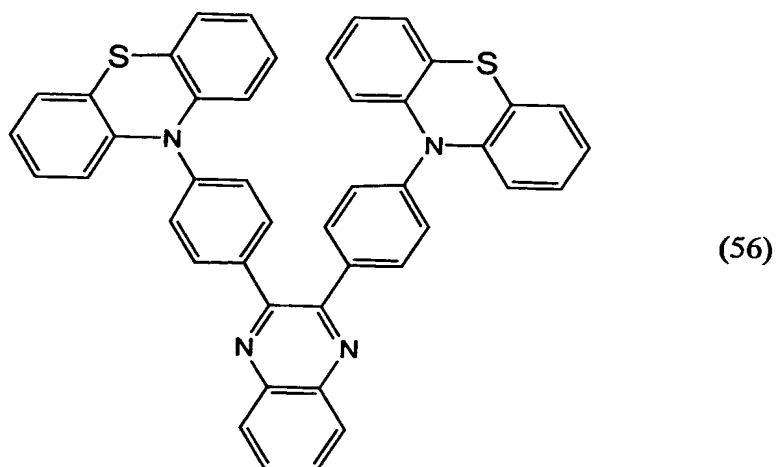




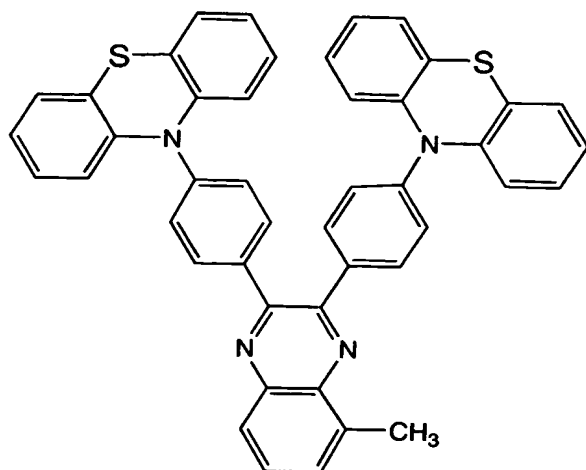
【化 58】



【化 59】

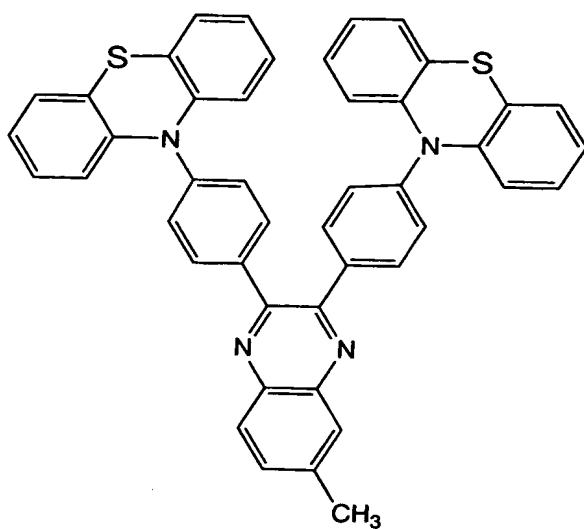


【化 60】



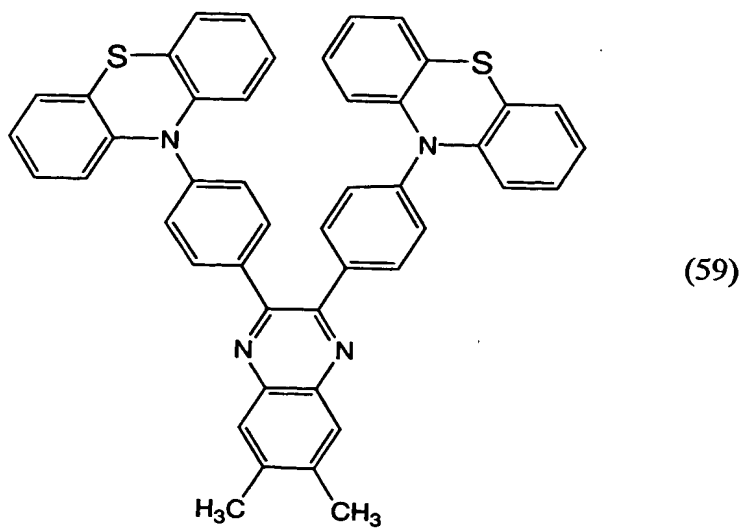
(57)

【化 61】

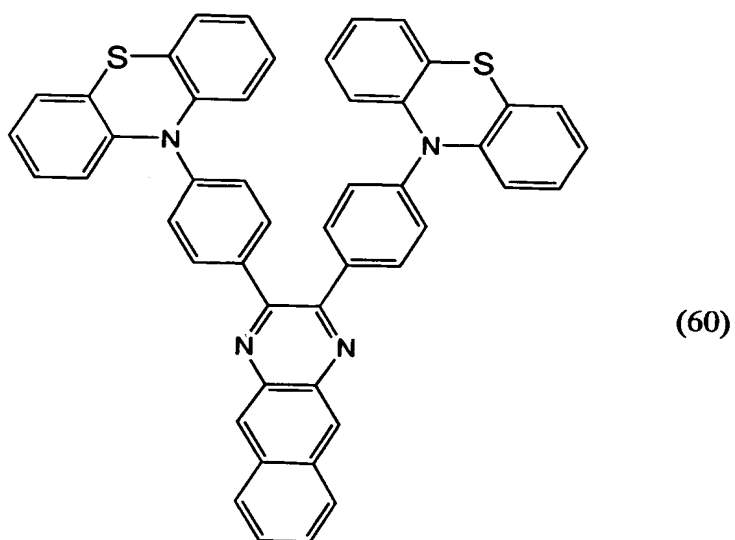


(58)

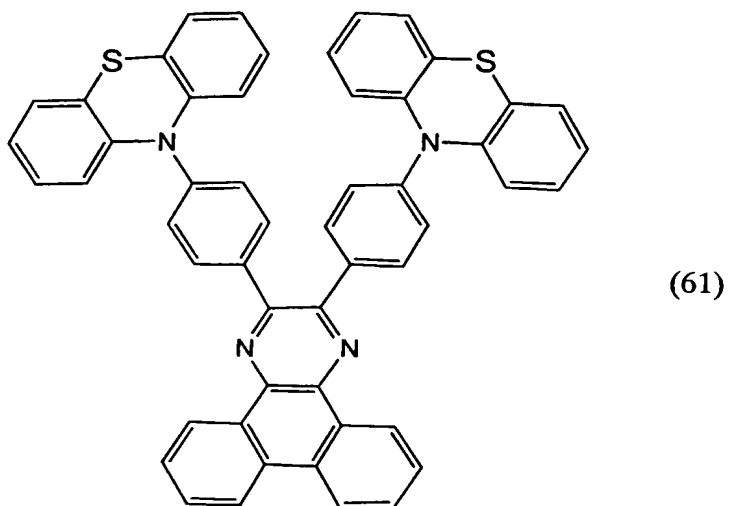
【化 6 2】



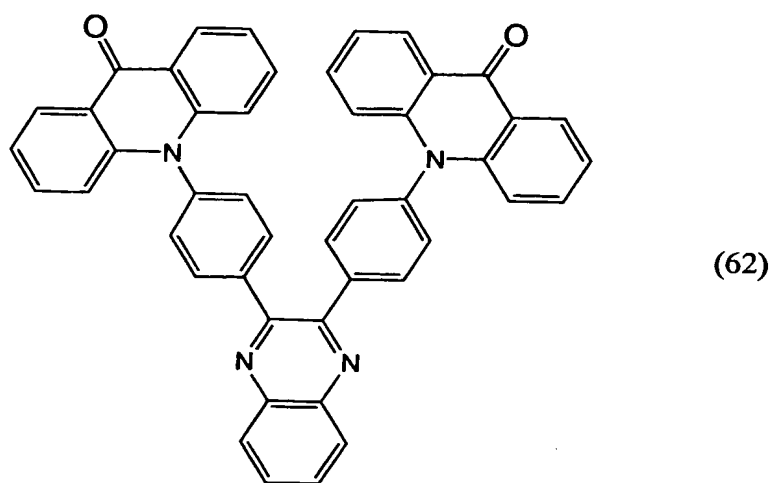
【化 6 3】



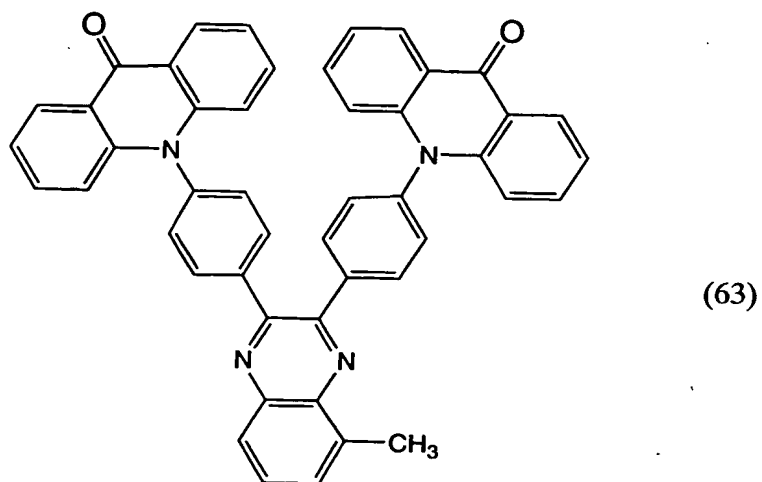
【化 6 4】



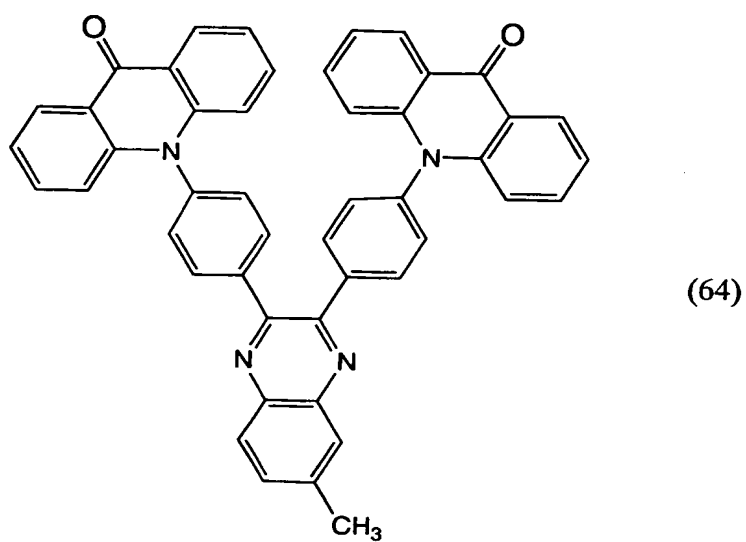
【化 6 5】



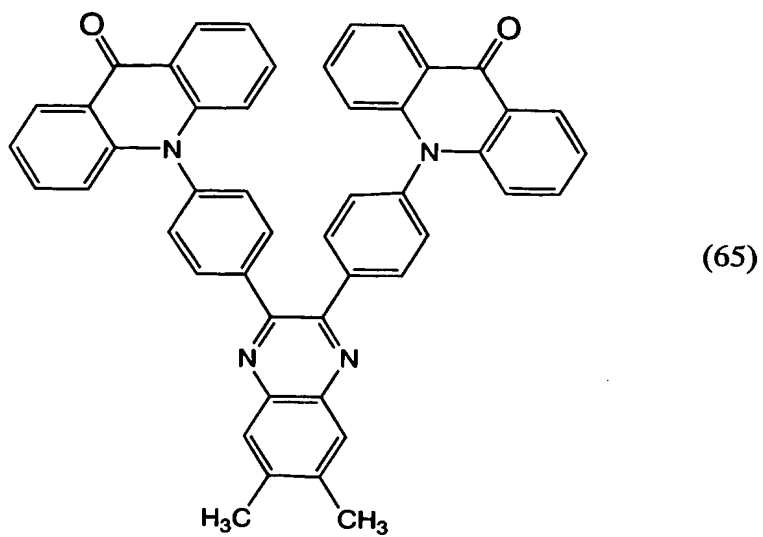
【化 6 6】



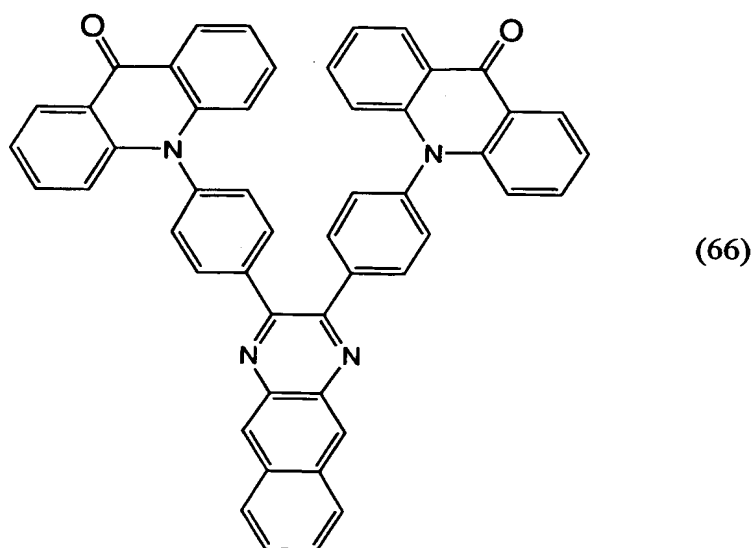
【化 6 7】



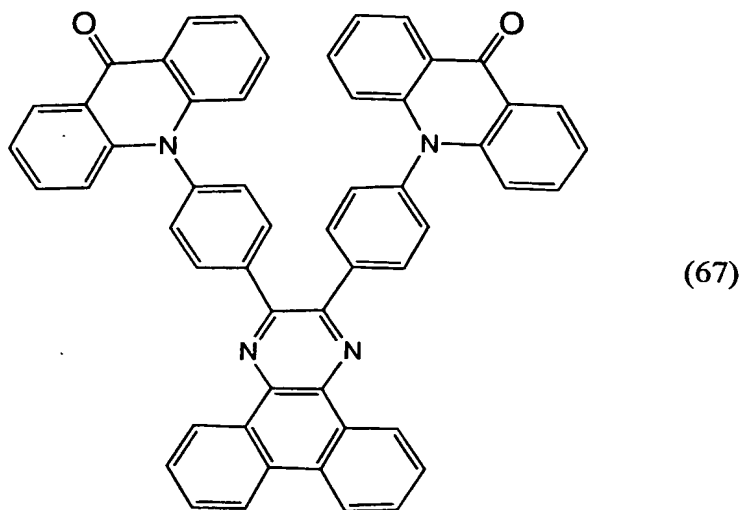
【化 6 8】



【化 6 9】



【化 70】



(67)

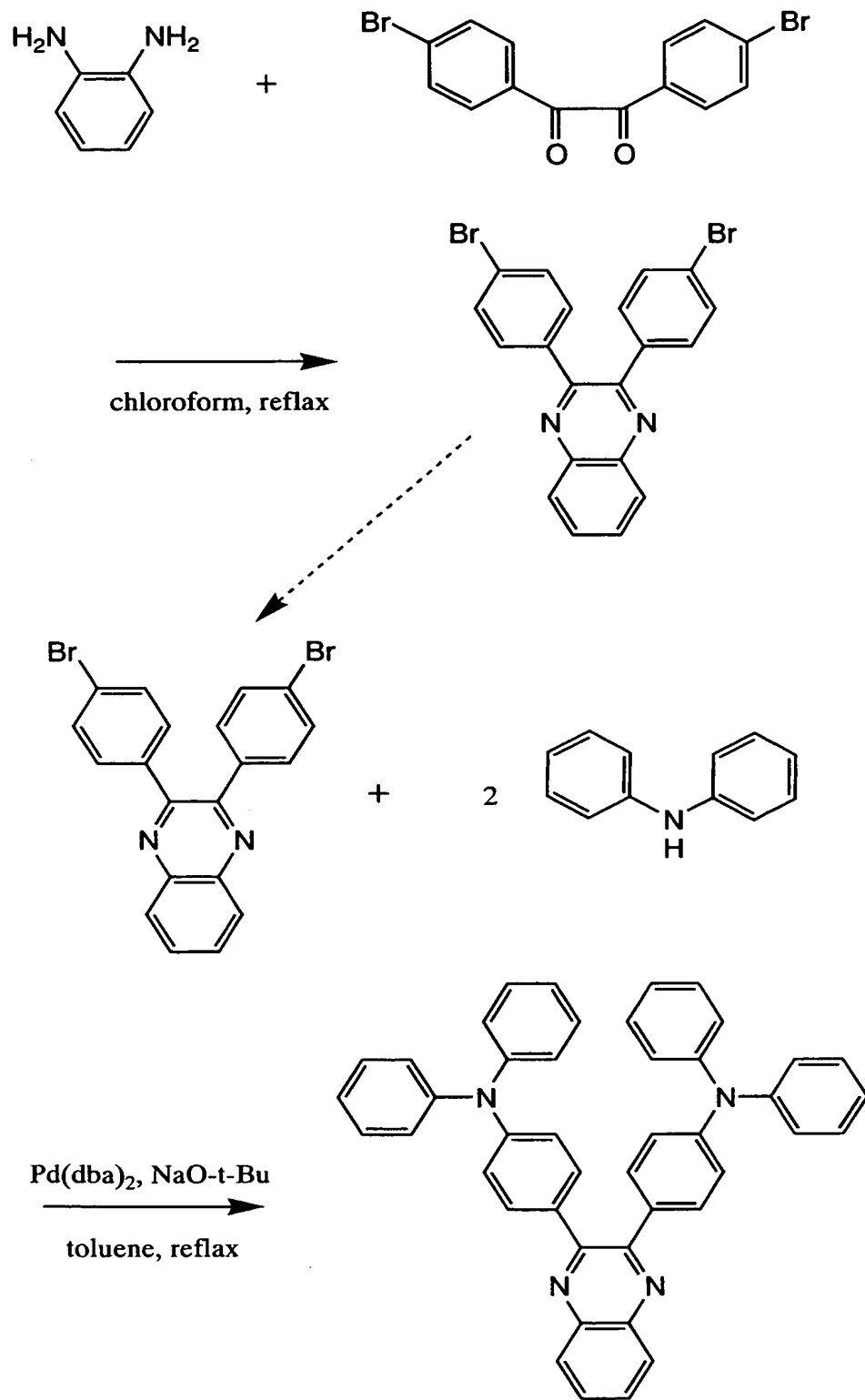
【0019】

上述した本発明のキノキサリン誘導体は、バイポーラ性を有し、また発光性を有するものである。また、蒸着法による成膜時に微結晶成分を含有しにくく良好な成膜性を有する。

【0020】

ここで、上記構造式(10)で示した化合物を例に、本発明のキノキサリン誘導体の合成方法を例示する。上記構造式(10)で示す本発明のキノキサリン誘導体は、例えば、以下に示す合成スキームで得られる。

【化 7 1】



【0021】



また、他の化合物についても、上記と同様に、ジフェニルキノキサリンのジブ  
ロモ体を原料とする手法で得られる。ただし、本発明のキノキサリン誘導体を合  
成する手法は、必ずしもこれに限定されるものではない。

#### 【0022】

本発明の別の構成は、一般式（１）、（２）又は（６）で表されるキノキサリ  
ン誘導体を用いた有機半導体素子である。

#### 【0023】

有機半導体素子としては、例えば、電界発光素子、有機トランジスタ、有機太  
陽電池等があげられる。

#### 【0024】

また、本発明の別の構成は、一对の電極間に、一般式（１）、（２）又は（６  
）で表されるキノキサリン誘導体を有することを特徴とする電界発光素子である  
。

#### 【0025】

本発明のキノキサリン誘導体は、バイポーラ性を有し、また発光性を有するた  
め、特にドーパント（ゲスト材料）を含有することなく、電界発光素子の発光層  
として用いることができる。また、バイポーラ性であるため、発光部が積層した  
膜の界面に偏りにくく、エキサイプレックス等の相互作用に起因した発光スペク  
トルの変化や発光効率の低下が少ない良好な発光性を有する電界発光素子を作製  
できる。

#### 【0026】

また、本発明のキノキサリン誘導体は、発光性を有するため、ゲスト材料（発  
光体）として電界発光素子の発光層に用いることができる。

#### 【0027】

また、本発明のキノキサリン誘導体は、バイポーラ性を有し、また成膜時に微  
結晶成分を含有しにくく良好な成膜性を有するため、ホスト材料として電界発光  
素子の発光層に用いることができる。なお、ホスト材料として用いた場合、ゲス  
ト材料に起因した発光色、若しくは本発明のキノキサリン誘導体に起因した発光  
色と、ゲスト材料に起因した発光色との混色の発光色を得ることができる。

**【0028】****【発明の実施の形態】****(実施の形態1)**

本発明の一態様として、本発明のキノキサリン誘導体を用いた有機半導体素子である電界発光素子について図1を用いて説明する。

**【0029】**

図1では、基板100上に第1の電極101が形成され、第1の電極101上に電界発光層102が作製され、その上に第2の電極103が形成された構造を有する。

**【0030】**

ここで基板100に用いる材料としては、従来の電界発光素子に用いられているものであればよく、例えば、ガラス、石英、透明プラスチックなどからなるものを用いることができる。

**【0031】**

また、本実施の形態において、第1の電極101は陽極として機能し、第2の電極103は陰極として機能する。

**【0032】**

すなわち第1の電極101は陽極材料で形成され、ここで用いることのできる陽極材料としては、仕事関数の大きい（仕事関数4.0 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれらの混合物などを用いることが好ましい。なお、陽極材料の具体例としては、インジウム錫酸化物（ITO: Indium Tin Oxide）、酸化インジウムに2～20%の酸化亜鉛（ZnO）を混合したIZO（Indium Zinc Oxide）の他、金（Au）、白金（Pt）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、パラジウム（Pd）、または金属材料の窒化物（TiN）等を用いることができる。

**【0033】**

一方、第2の電極103の形成に用いられる陰極材料としては、仕事関数の小さい（仕事関数3.8 eV以下）金属、合金、電気伝導性化合物、およびこれら

の混合物などを用いることが好ましい。このような陰極材料の具体例としては、元素周期表の1族または2族に属する元素、すなわちリチウム (Li) やセシウム (Cs) 等のアルカリ金属、およびマグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) 等のアルカリ土類金属、およびこれらを含む合金 (Mg:Ag、Al:Li) が挙げられる。しかしながら、第2の電極103と発光層との間に、電子注入を促す機能を有する層を当該第2の電極と積層して設けることにより、仕事関数の大小に関わらず、Al、Ag、ITO等様々な導電性材料を第2の電極103として用いることができる。

#### 【0034】

なお、電子注入を促す機能を有する層としては、フッ化リチウム (LiF)、フッ化セシウム (CsF)、フッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>) 等のようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物を用いることができる。また、この他、電子輸送性を有する材料中にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含有させたもの、例えばAlq中にマグネシウム (Mg) を含有させたもの等を用いることができる。

#### 【0035】

なお、上述した陽極材料及び陰極材料は、蒸着法、スパッタリング法等により薄膜を形成することにより、それぞれ第1の電極101及び第2の電極103を形成する。

#### 【0036】

また、本発明の電界発光素子において、電界発光層102におけるキャリアの再結合により生じる光は、第1の電極101または第2の電極103の一方、または両方から外部に出射される構成となる。すなわち、第1の電極101から光を出射させる場合には、第1の電極101を透光性の材料で形成することとし、第2の電極103側から光を出射させる場合には、第2の電極103を透光性の材料で形成することとする。

#### 【0037】

また、電界発光層102は複数の層を積層することにより形成されるが、本実施の形態では、ホール注入層111、ホール輸送層112、発光層113、およ

び電子輸送層 114 を積層することにより形成される。

#### 【0038】

ホール注入層 111 を形成するホール注入材料としては、フタロシアニン系の化合物が有効である。例えば、フタロシアニン（略称：H<sub>2</sub>Pc）、銅フタロシアニン（略称：CuPc）等を用いることができる。

#### 【0039】

ホール輸送層 112 を形成するホール輸送材料としては、芳香族アミン系（すなわち、ベンゼン環-窒素の結合を有するもの）の化合物が好適である。広く用いられている材料として、例えば、4, 4'-ビス [N- (3-メチルフェニル) -N-フェニル-アミノ] -ビフェニル（略称：TPD）の他、その誘導体である 4, 4'-ビス [N- (1-ナフチル) -N-フェニル-アミノ] -ビフェニル（略称：α-NPD）、あるいは 4, 4', 4''-トリス (N, N-ジフェニル-アミノ) -トリフェニルアミン（略称：TDATA）、4, 4', 4''-トリス [N- (3-メチルフェニル) -N-フェニル-アミノ] -トリフェニルアミン（略称：MTDATA）などのスターバースト型芳香族アミン化合物が挙げられる。

#### 【0040】

発光層 113 は、一般式（1）、（2）、又は（6）のいずれかで表される本発明のキノキサリン誘導体からなる層である。本発明のキノキサリン誘導体は、バイポーラ性及び発光性を有するため、発光性を有するゲスト材料を特にドーピングすることなく、発光層として用いることが可能である。

#### 【0041】

なお、本発明のキノキサリン誘導体は、電子輸送性を有するキノキサリン骨格に対し、電子供与性のアリールアミン骨格が導入されているためバイポーラ性を有するものと考えられる。

#### 【0042】

電子輸送層 114 を形成する場合の電子輸送材料としては、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Alq<sub>3</sub>）、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム（略称：Almq<sub>3</sub>）、ビス（10-ヒドロキシベンゾ [h

〕ーキノリナト)ベリリウム(略称:BeBq<sub>2</sub>)、先に述べたBA1qなど、キノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体が好適である。また、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ーベンゾオキサゾラト]亜鉛(略称:Zn(BOX)<sub>2</sub>)、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ーベンゾチアゾラト]亜鉛(略称:Zn(BTZ)<sub>2</sub>)などのオキサゾール系、チアゾール系配位子を有する金属錯体もある。さらに、金属錯体以外にも、2-(4-ビフェニリル)ー5-(4-tert-ブチルフェニル)ー1,3,4-オキサジアゾール(略称:PBD)や、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)ー1,3,4-オキサジアゾールー2-イル]ベンゼン(略称:OXD-7)、3-(4-tert-ブチルフェニル)ー4-フェニルー5-(4-ビフェニリル)ー1,2,4-トリアゾール(略称:TAZ)、3-(4-tert-ブチルフェニル)ー4-(4-エチルフェニル)ー5-(4-ビフェニリル)ー1,2,4-トリアゾール(略称:p-EtTAZ)、バソフェナントロリン(略称:BPhen)、バソキュプロイン(略称:BCP)なども電子輸送材料として用いることができる。

#### 【0043】

以上により、本発明のキノキサリン誘導体からなる発光層113と、低分子系材料からなるホール注入層111、ホール輸送層112、および電子輸送層114を有する電界発光素子を作製することができる。なお、ホール注入層111、ホール輸送層112、および電子輸送層114としては、低分子系材料に限らず、高分子系材料を用いても構わない。

#### 【0044】

本実施の形態においては、基板100上に電界発光素子を作製しているが、例えば図2に示すように薄膜トランジスタ(TFT)上に、前記TFTと電氣的接続をする電界発光素子として作製してもよい。

#### 【0045】

また、本実施の形態に示した電界発光層の構造とは異なり、例えば、ホール注入層\発光層\電子注入層のような積層構造を有する電界発光層としてもよい。さらに、本発明のキノキサリン誘導体がホール輸送性および電子輸送性を備え、

また発光性を備えていることから、本発明のキノキサリン誘導体を単層で用いた構造としてもよい。

#### 【0046】

本発明のキノキサリン誘導体は、バイポーラ性を有し、また発光性を有する材料であるため、本実施の形態に示すように、ドーパント（ゲスト材料）等を含むことなく発光層として用いることが可能である。また、バイポーラ性であるため、発光部が積層した膜の界面に偏りにくく、エキサイプレックス等の相互作用に起因した発光スペクトルの変化や、発光効率の低下が少ない良好な発光性を有する電界発光素子を作製できる。また、成膜中に含有される微結晶成分が非常に少なく成膜性がよいため、電界集中による絶縁破壊などの素子不良の少ない良好な電界発光素子を作製することができる。また、本発明のキノキサリン誘導体は、キャリア輸送性（電子輸送性およびホール輸送性）を有する材料であるため、発光層に用いることで、電界発光素子の駆動電圧を低くすることができる。

#### 【0047】

（実施の形態2）

本実施の形態では、本発明のキノキサリン誘導体をゲスト材料として用いた電界発光素子について説明する。

#### 【0048】

本発明のキノキサリン誘導体は発光性を有するため、青～青緑色の発光を得るためのゲスト材料（発光体）としても用いることができる。

#### 【0049】

また、本発明のキノキサリン誘導体は、キャリア輸送性を有する材料であるため、ゲスト材料に用いることで、電界発光素子の駆動電圧を低くすることができる。

#### 【0050】

この場合、一对の電極（陽極及び陰極）間に、一般式（1）、（2）、又は（6）で表されるキノキサリン誘導体を含有する有機化合物層を発光層として用いた電界発光層（単層又は積層構造のいずれでもよい）を挟持する素子構成とすればよい。例えば、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\陰

極、陽極\ホール注入層\発光層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\ホールブロッキング層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\ホールブロッキング層\電子輸送層\電子注入層\陰極等の素子構成を有する電界発光素子において、一般式(1)、(2)、又は(6)で表されるキノキサリン誘導体をゲスト材料として含有した発光層を用いることができる。

#### 【0051】

ここで、ホスト材料としては公知の材料を用いることができ、実施の形態1で述べたホール輸送材料や電子輸送材料の他、4,4'-ビス(N-カルバゾリル)-ビフェニル(略称:CBP)や、2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリール)-トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール](略称:TPBI)、9,10-ジ(2-ナフチル)アントラセン(略称:DNA)などが挙げられる。

#### 【0052】

特に上記構造式(10)で表されるキノキサリン誘導体をゲスト材料とし、DNAをホスト材料とした場合には、発光効率が良く、より純度の高い青色の発光を得ることができる。

#### 【0053】

なお、本実施の形態に示す電界発光素子は、実施の形態1で示したのと同様に、基板上に作製してもよいし、或いは、TFT上に、前記TFTと電気的接続をする電界発光素子として作製してもよい。

#### 【0054】

(実施の形態3)

本実施の形態では、本発明のキノキサリン誘導体をホスト材料として用いた電界発光素子について説明する。

#### 【0055】

本発明のキノキサリン誘導体はバイポーラ性を有し、また成膜中に含有される微結晶成分が非常に少なく成膜性がよいため、ホスト材料として用いることがで

きる。

#### 【0056】

また、前述のように本発明のキノキサリン誘導体は、キャリア輸送性を有する材料であるため、ホスト材料に用いることで、電界発光素子の駆動電圧を低くすることができる。

#### 【0057】

ホスト材料として用いる場合、ゲスト材料に起因した発光色、若しくは本発明のキノキサリン誘導体に起因した発光色と、当該キノキサリン誘導体中にドーピングされているゲスト材料に起因した発光色との混色の発光色を得ることができる。

#### 【0058】

この場合、一对の電極（陽極及び陰極）間に、一般式（1）、（2）、又は（6）で表されるキノキサリン誘導体を含有する有機化合物層を発光層として用いた電界発光層（単層又は積層構造のいずれでもよい）を挟持する素子構成とすればよい。例えば、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\発光層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\電子輸送層\電子注入層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\ホールブロッキング層\電子輸送層\陰極、陽極\ホール注入層\ホール輸送層\発光層\ホールブロッキング層\電子輸送層\電子注入層\陰極等の素子構成を有する電界発光素子において、一般式（1）、（2）、又は（6）で表されるキノキサリン誘導体をホスト材料として用いた発光層を用いることができる。

#### 【0059】

ここで、ゲスト材料としては、公知の材料を用いることができ、具体的には、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（p-ジメチルアミノスチリル）-4H-ピラン（略称：DCM1）、4-（ジシアノメチレン）-2-メチル-6-（ジュロリジン-4-イル-ビニル）-4H-ピラン（略称：DCM2）、N,N-ジメチルキナクリドン（略称：DMQd）、9,10-ジフェニルアントラセン（略称：DPA）、5,12-ジフェニルテトラセン（略称：DPT）



、クマリン6、ペリレン、ルブレンなどの蛍光体の他、ビス(2-(2'-ベンゾチエニル)ピリジナト-N, C<sup>3'</sup>) (アセチルアセトナト) イリジウム (略称: Ir(btp)<sub>2</sub>(acac)) などの燐光体も用いることができる。

#### 【0060】

なお、本実施の形態に示す電界発光素子は、実施の形態1で示したのと同様に、基板上に作製してもよいし、或いは、TFT上に、前記TFTと電氣的接続をする電界発光素子として作製してもよい。

#### 【0061】

(実施の形態4)

本実施の形態4では、本発明のキノキサリン誘導体を有機半導体素子の一種である縦型トランジスタ(SIT)の活性層として用いる形態を例示する。

#### 【0062】

素子の構造としては、図12に示すように、本発明のキノキサリン誘導体からなる薄膜状の活性層1202をソース電極1201およびドレイン電極1203で挟み、ゲート電極1204が活性層1202に埋め込まれた構造を適用する。1205はゲート電圧を印加するための手段、1206はソースドレイン間の電圧を制御するための手段である。

#### 【0063】

このような素子構造において、ゲート電圧を印加しない状態においてソースドレイン間に電圧を印加すると、電界発光素子で見られるような電流が流れる(ON状態となる)。そして、その状態でゲート電圧を印加するとゲート電極1204周辺に空乏層が発生し、電流が流れなくなる(OFF状態となる)。以上の機構により、トランジスタとして動作する。

#### 【0064】

縦型トランジスタにおいては、電界発光素子と同様、キャリア輸送性と良好な成膜性を兼ね備えた材料が活性層に求められるが、本発明のキノキサリン誘導体はその条件を十分に満たしており、有用である。

#### 【0065】

【実施例】

## (合成例 1)

本合成例 1 では、上記構造式 (10) で示した本発明のキノキサリン誘導体 (以下、TPAQ<sub>n</sub>と記す) の合成例を具体的に例示する。

## 【0066】

## [2, 3-ビス (4-ブロモフェニル) キノキサリンの合成]

まず、10 g (27.4 mmol) の 4-ブロモベンジルと 3.5 g (33.5 mmol) の *o*-フェニレンジアミンを 500 ml のナス型フラスコに入れ、クロロフォルム中にて 8 時間攪拌・還流を行った。

## 【0067】

次に、室温まで冷却後、カラムクロマトグラフィーにより残留した *o*-フェニレンジアミンを除去し、2, 3-ビス (4-ブロモフェニル) キノキサリンを得た。

## 【0068】

[TPAQ<sub>n</sub>の合成]

さらに、上記で得られた 2, 3-ビス (4-ブロモフェニル) キノキサリンを 4.40 g (10.0 mmol) 秤量して三つ口フラスコに入れ、窒素気流下にて 75 ml のトルエンに溶解させた。次に、0.22 g (0.2 mmol) の Pd(dba)<sub>2</sub>、2.88 g (30 mmol) の NaO-*t*-Bu、3.46 g (20.4 mmol) のジフェニルアミンを加え、さらにトリ (*t*-ブチルホスフィン) の 10 wt % ヘキサン溶液を 1.8 ml 加え、80℃にて 8 時間加熱攪拌した。

## 【0069】

次に、室温まで冷却後、水を加えて反応を終了させ、クロロフォルムで抽出を行った。さらに飽和食塩水で洗浄後、MgSO<sub>4</sub>で乾燥させた。その後、クロロフォルムから再結晶を行い、目的の TPAQ<sub>n</sub>を得た (黄緑色結晶、収量 2.7 g (収率: 44%))。図 3 に、TPAQ<sub>n</sub>の <sup>1</sup>H-NMR チャートを示す。

## 【0070】

なお、得られた TPAQ<sub>n</sub>の分解温度は 411℃であり、抵抗加熱による真空蒸着法により容易に成膜が可能であった。また、結晶化や凝集等が起こらず、均

一な膜を形成していた。

#### 【0071】

TPAQnのトルエン溶液中の吸収・発光スペクトルを図4(a)に、薄膜の吸収・発光スペクトルを図4(b)にそれぞれ示す。トルエン溶液中では480nmにピークを有する青色発光であり、薄膜状態では500nmにピークを有する青緑色発光であった。また、薄膜状態におけるHOMO準位を大気中の光電子分光法(理研計器社製・AC-2)にて測定したところ、 $-5.46\text{ eV}$ であった。さらに、図4(b)の吸収スペクトルの吸収端をエネルギーギャップと考えると、LUMO準位は $-2.76\text{ eV}$ であった。

#### 【0072】

(合成例2)

合成例1におけるジフェニルアミンの替わりにカルバゾールを用いることにより、上記構造式(38)で示した本発明のキノキサリン誘導体(以下、CzQnと記す)を得ることができる。

#### 【0073】

得られたCzQnの分解温度は $447^{\circ}\text{C}$ であり、抵抗加熱による真空蒸着法により容易に成膜が可能であった。また、結晶化や凝集等が起こらず、均一な膜を形成していた。

#### 【0074】

CzQnのトルエン溶液中の吸収・発光スペクトルを図5(a)に、薄膜の吸収・発光スペクトルを図5(b)にそれぞれ示す。溶液中では440nmにピークを有する紫青色発光であり、薄膜状態では460nmにピークを有する青色発光であった。また、薄膜状態におけるHOMO準位を大気中の光電子分光法(理研計器社製・AC-2)にて測定したところ、 $-5.94\text{ eV}$ であった。さらに、図5(b)の吸収スペクトルの吸収端をエネルギーギャップと考えると、LUMO準位は $-3.02\text{ eV}$ であった。

#### 【0075】

(実施例1)

本実施例では、上記合成例1で得られた本発明のキノキサリン誘導体(TPA

Qn)のみからなる発光層を用いた電界発光素子の例を具体的に例示する。素子構造は図1に示したものと同様の構造とした。

#### 【0076】

まず、ガラス上に第1の電極101としてITOが110nm成膜された基板100を用いる。ITOは、2mm角の大きさの電極として作用するようにした。なお、ITOは陽極として作用する。

#### 【0077】

次に、ホール注入層111としてCuPcを20nm、ホール輸送層112として $\alpha$ -NPDを30nm、発光層113としてTPAQnを30nm成膜した。さらに、電子輸送層114として、BCPを20nm、Alqを20nm、順次積層する。さらに、本実施例では、電子注入を促すための層としてフッ化カルシウムを2nmを電子輸送層114の上に積層した後、第2の電極103としてアルミニウム(Al)を100nm積層し、本発明の有機半導体素子(電界発光素子)を得た。

#### 【0078】

得られた素子の輝度-電流密度(L-J)特性および輝度-電圧(L-V)特性を、各々図6および図7に示す。この素子は、9.4Vの電圧を印加した時、 $21.9\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度の電流が流れ、 $1030\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度で発光した。電流効率は $4.71\text{cd}/\text{A}$ である。

#### 【0079】

また、この素子の発光スペクトルを図8に示す。図8に示すとおり、約500nmにピークの最大値を有する青緑色の発光であった。

#### 【0080】

(実施例2)

本実施例では、上記合成例1で得られた本発明のキノキサリン誘導体(TPAQn)を、発光層のゲスト材料として用いた電界発光素子の例を具体的に例示する。素子構造は図1に示したものと同様の構造とし、各層を形成するための材料を実施例1に示したのと異なるものを用いた。

#### 【0081】

まず、ガラス上に第1の電極101としてITOが110 nm成膜された基板100を用いる。ITOは、2 mm角の大きさの電極として作用するようにした。なお、ITOは陽極として作用する。

#### 【0082】

次に、ホール注入層111としてCuPcを20 nm、ホール輸送層112として $\alpha$ -NPDを30 nmする。さらに、DNAとTPAQnを重量比で4:0.3となる（すなわちTPAQnが約7 wt %となる）ように共蒸着し、発光層113を30 nm成膜した。さらに、電子輸送層114としてBCPを20 nmし、さらに、電子注入を促すための層としてフッ化カルシウムを2 nmを電子輸送層114の上に積層した後、第2の電極103としてアルミニウム（Al）を100 nm積層し、本発明の有機半導体素子（電界発光素子）を得た。

#### 【0083】

得られた素子の輝度-電流密度（L-J）特性および輝度-電圧（L-V）特性を、各々図9および図10に示す。この素子は、8.2 Vの電圧を印加した時、 $20.2 \text{ mA/cm}^2$ の電流密度の電流が流れ、 $1025 \text{ cd/m}^2$ の輝度で発光した。電流効率は $5.08 \text{ cd/A}$ である。

#### 【0084】

また、この素子の発光スペクトルを図11に示す。図11に示すとおり、約480 nmにピークの最大値を有する青色の発光であった。

#### 【0085】

##### 【発明の効果】

本発明により、バイポーラ性を有し、また発光性を有するキノキサリン誘導体を得られる。また、本発明のキノキサリン誘導体を用いることにより、積層した膜の界面に発光部が偏りにくく、エキサイプレックス等の相互作用に起因した発光スペクトルの変化や発光効率の低下が少ない良好な発光性を有する電界発光素子を作製することができる。さらに、本発明のキノキサリン誘導体を用いることにより、電界集中による絶縁破壊などの素子不良の少ない良好な電界発光素子を作製することができる。

#### 【0086】

**【図面の簡単な説明】**

【図 1】 本発明の電界発光素子の一態様について説明する図。

【図 2】 本発明の電界発光素子の一態様について説明する図。

【図 3】 T P A Q n の<sup>1</sup>H-NMR チャート。

【図 4】 T P A Q n の吸収・発光スペクトル。

【図 5】 C z Q n の吸収・発光スペクトル。

【図 6】 本発明の電界発光素子の輝度－電流密度（L－J）特性を示す図。

【図 7】 本発明の電界発光素子の輝度－電圧（L－V）特性を示す図。

【図 8】 本発明の電界発光素子の発光スペクトルを示す図。

【図 9】 本発明の電界発光素子の輝度－電流密度（L－J）特性を示す図。

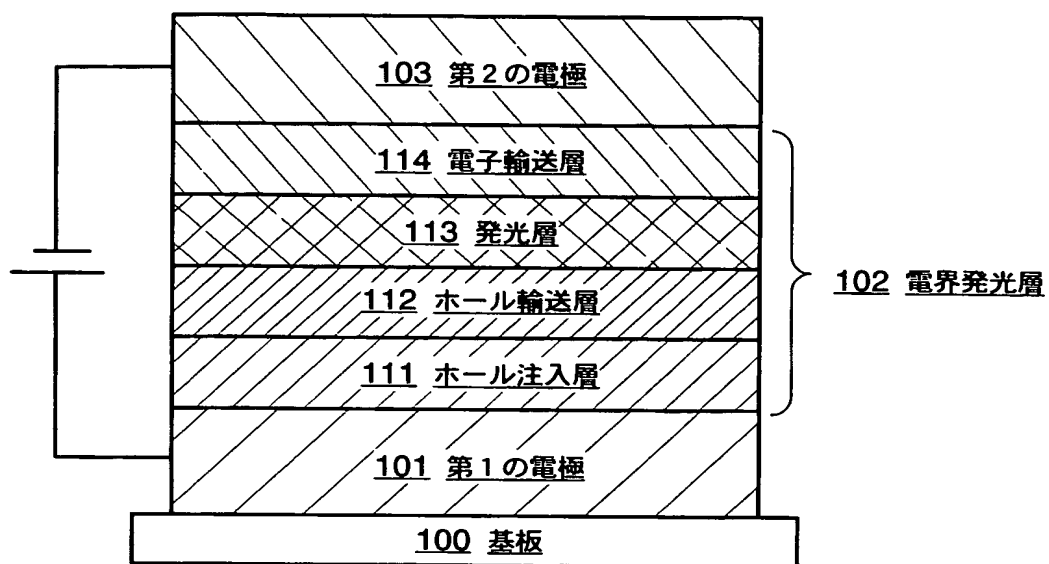
【図 1 0】 本発明の電界発光素子の輝度－電圧（L－V）特性を示す図。

【図 1 1】 本発明の電界発光素子の発光スペクトルを示す図。

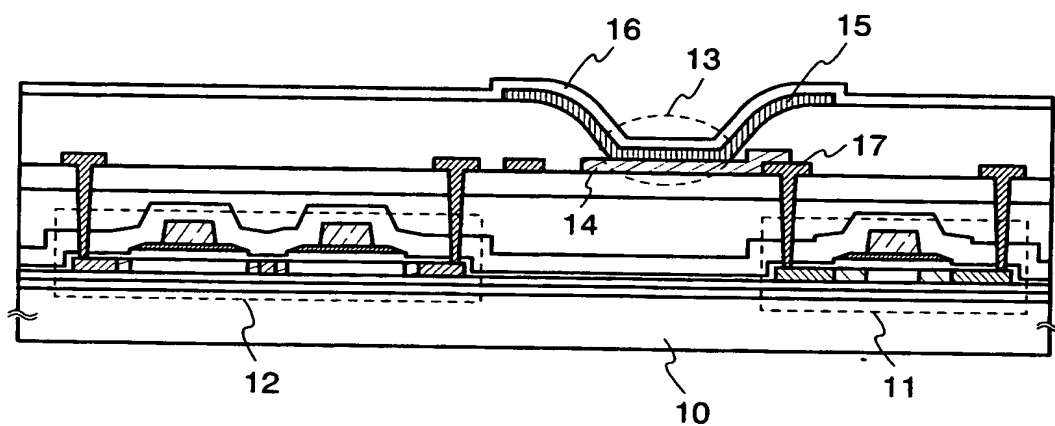
【図 1 2】 本発明を適用した有機半導体素子について説明する図。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

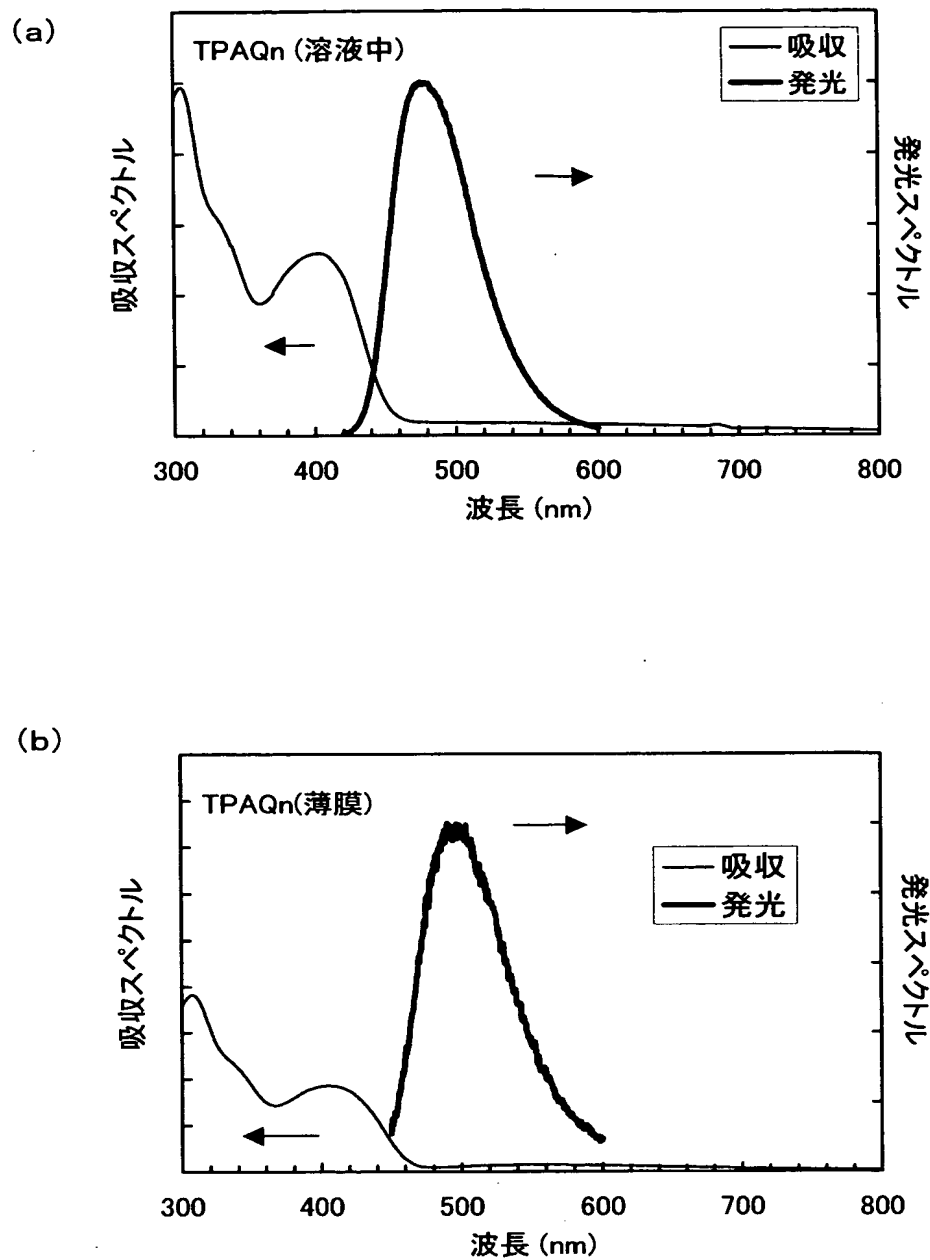


10 基板 11, 12 TFT 13 電界発光素子 14 第1の電極  
15 電界発光層 16 第2の電極 17 配線

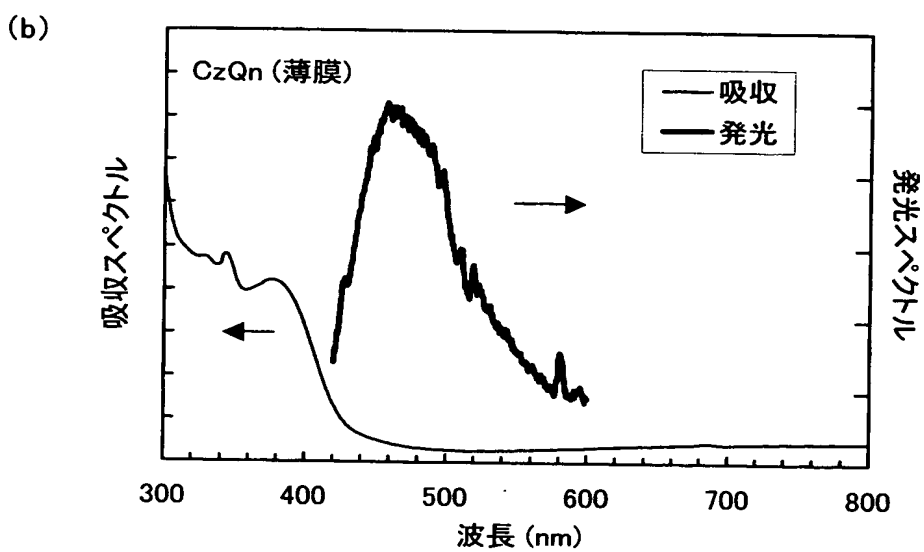
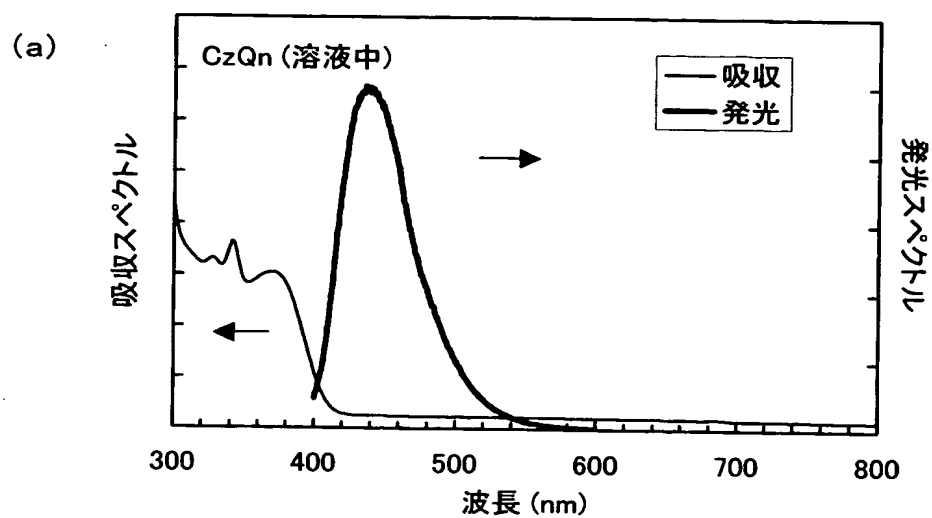




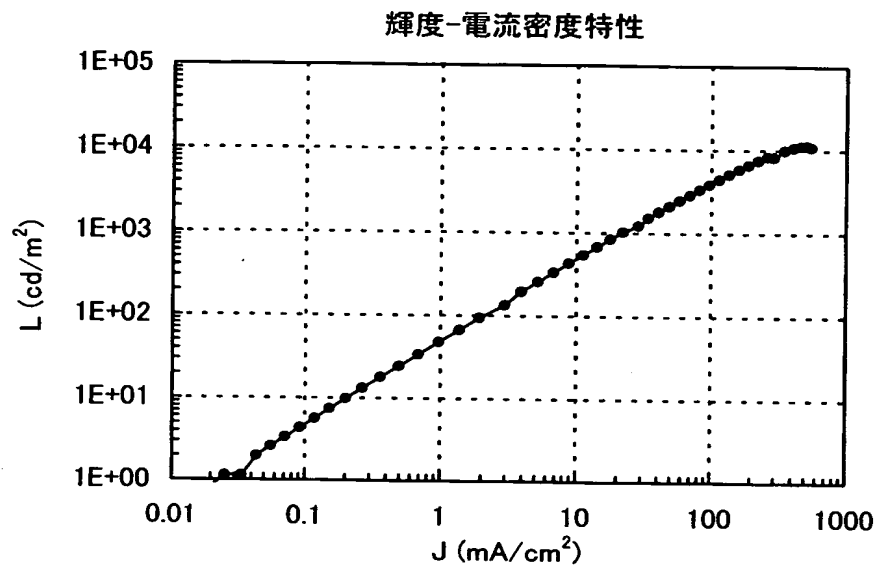
【図 4】



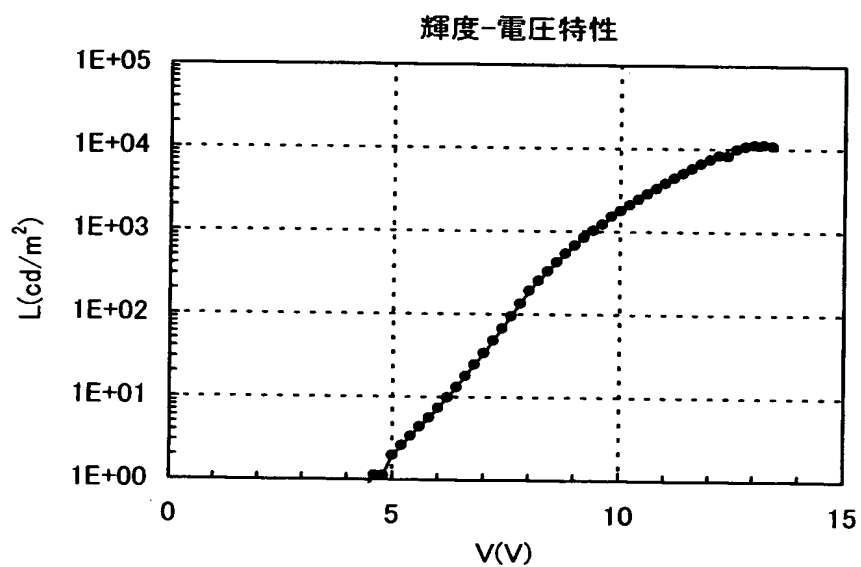
【図 5】



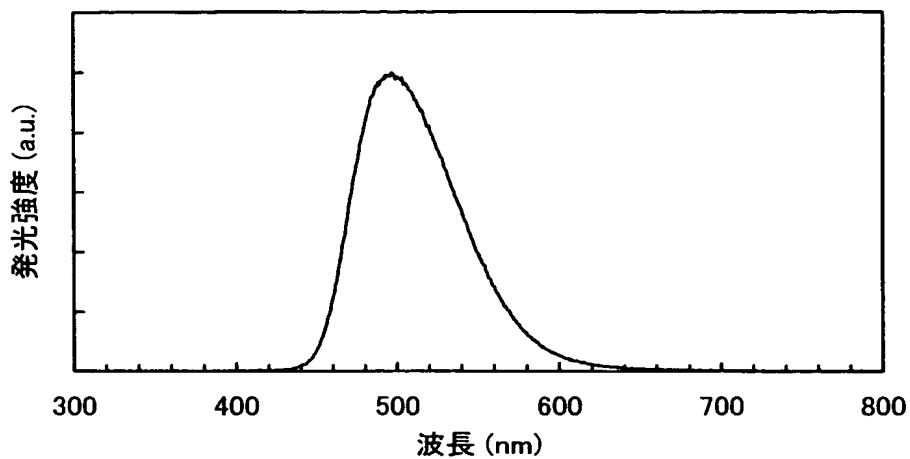
【図 6】



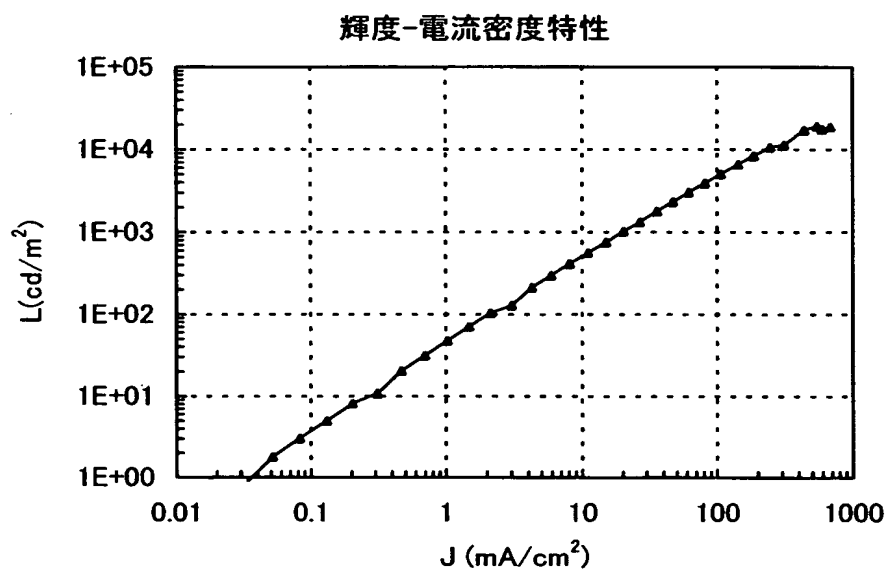
【図 7】



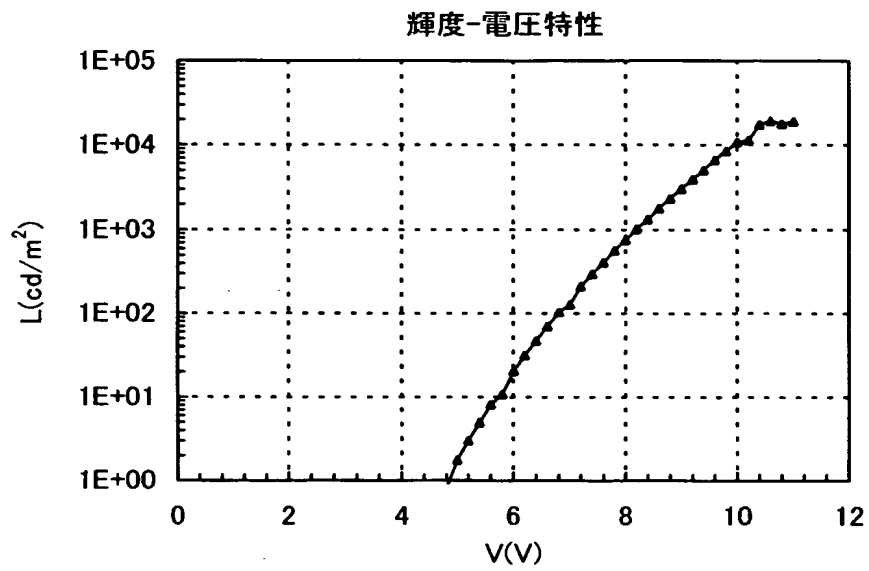
【図 8】



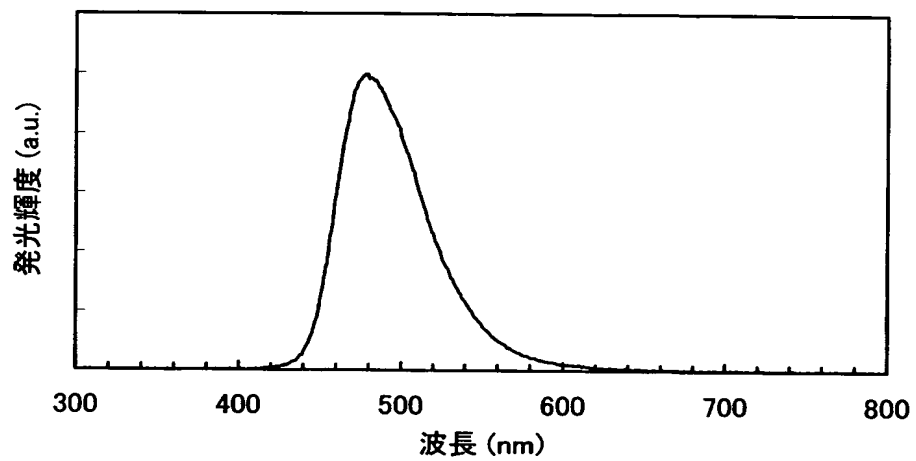
【図 9】



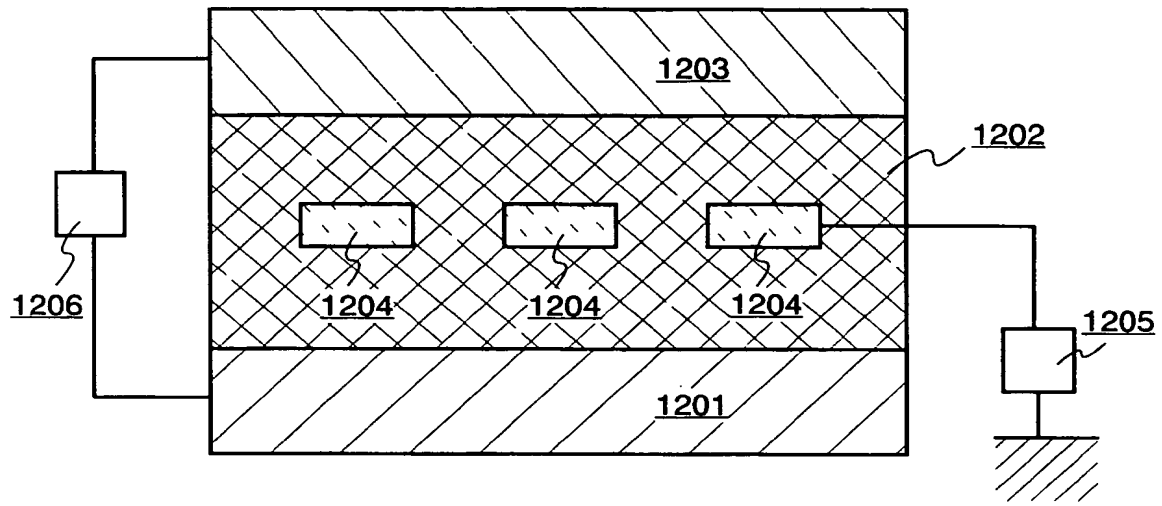
【図 10】



【図 11】



【図 12】



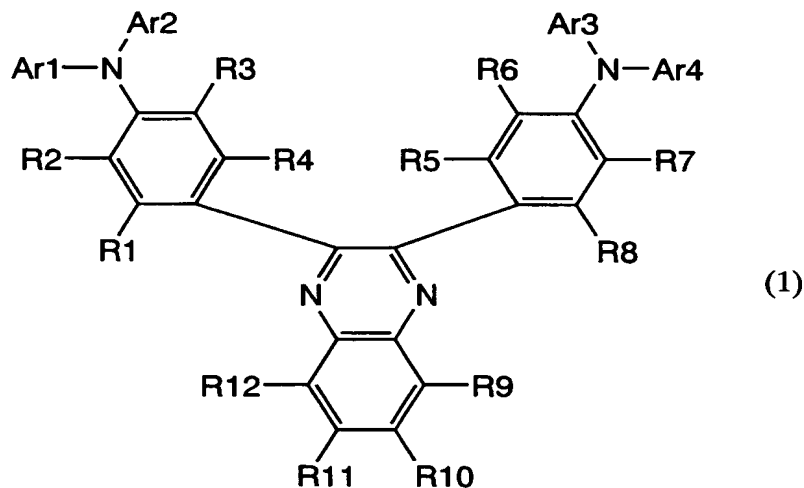
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 バイポーラ性を有する有機化合物材料を提供する。

【解決手段】 [化1] で表されるキノキサリン誘導体を合成する（式中、R1～R12は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、置換基を有してもよいビニル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環残基のいずれかを表す。また、R9とR10、R10とR11、R11とR12はそれぞれ互いに結合し、芳香族環を形成してもよい。さらに、Ar1～Ar4は、置換基を有してもよいアリール基、または置換基を有してもよい複素環残基を表す。また、Ar1とAr2、Ar3とAr4はそれぞれ互いに直接結合していてもよく、或いは、酸素（O）または硫黄（S）またはカルボニル基のいずれかを介して結合していてもよい。）。

【化1】



特願 2 0 0 3 - 1 1 5 1 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 5 3 8 7 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

氏 名

株式会社半導体エネルギー研究所